



TITLE:

記憶効果をもつ非平衡確率過程での揺らぎの解析(修士論文(2006年度))

AUTHOR(S):

大熊, 孝広

CITATION:

大熊, 孝広. 記憶効果をもつ非平衡確率過程での揺らぎの解析(修士論文(2006年度)). 物性研究 2008, 89(4): 527-597

ISSUE DATE:

2008-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/110989>

RIGHT:

修士論文 (2006年度)**記憶効果をもつ非平衡確率過程での揺らぎの解析**

京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻
 非線形動力学研究室
 大熊 孝広*

目次

| | |
|---|-----|
| 1 はじめに | 528 |
| 1.1 揺らぎの定理と Langevin 方程式 | 528 |
| 1.2 謝辞 | 531 |
| 2 非平衡系で成立する関係式とその周辺のレビュー | 532 |
| 2.1 白色ガウス過程の揺らぎの定理式の復習 | 532 |
| 2.2 平衡状態からの経路確率関係式 | 532 |
| 2.3 定常状態からの経路確率関係式 | 535 |
| 2.4 エントロピー増加率でみる Integral Fluctuation Theorem 式 | 537 |
| 2.5 非平衡定常状態での散逸と揺動散逸関係の破れの復習 | 539 |
| 3 記憶効果をもつ非平衡定常系での散逸と揺動応答関係 | 545 |
| 3.1 設定 | 545 |
| 3.2 いくつかの例 | 548 |
| 4 記憶効果をもつ系でのゆらぎの定理 | 550 |
| 4.1 設定 | 551 |
| 4.2 Hopf 汎関数 | 553 |
| 4.3 Fluctuation Theorems (FTs) | 555 |
| 4.4 幾つかの過程での例 | 561 |
| 4.5 考察 | 567 |
| 5 数値実験 | 571 |
| 5.1 実験系の説明 | 571 |
| 5.2 揺らぎの定理の検証 | 574 |

*ohkuma@ton.scphys.kyoto-u.ac.jp

| | |
|--|-----|
| 6 まとめと課題 | 578 |
| A 経路積分の方法 | 582 |
| A.1 確率微分方程式の経路積分表示 | 582 |
| A.2 温度時空間非一様系の例 | 583 |
| B Furutsu-Novikov-Donsker の定理 | 584 |
| B.1 汎関数展開による大雑把な証明 | 584 |
| C Ornstein-Uhlenbeck 過程型の記憶関数の系における計算メモ | 585 |
| C.1 一般解 | 585 |
| C.2 分散 | 588 |
| D Jacobian について | 589 |
| D.1 マルコフ系での Jacobian | 589 |

1 はじめに

1.1 揺らぎの定理と Langevin 方程式

マクロな物質の熱平衡状態の特徴づけや、平衡状態間の移動やそのときの物理量の性質などは、種々の熱力学法則を通じて熱力学としてよく説明されることが知られている。また、その平衡状態の世界のミクロからの特徴づけは、ボルツマンのミクロなエントロピーの表式や等重率の仮定、同一粒子識別不可能性の原理等を通じて統計力学としてよく説明されることが知られている。そして、そこから求められる分配関数や自由エネルギーをはじめいろいろな物理量や物理現象は、多くの実験と比較され、その正当性が検証され続けられているのだろう。

しかし、平衡状態の性質はこれら理論体系でよく記述できると言われる一方で、平衡状態でない状態の性質を説明する網羅的記述は十分でないと聴く。非平衡な状態と言っても様々であり、平衡状態に近いと言われるもの遠いと言われるもの拘束条件や境界条件の違いなど色々だろう。また、集団の中でどの自由度に着目すれば良いかというのは難しい問題だと思う。そんななか、構成要素ひとつひとつの自由度の従う運動の記述には Newton 方程式や Schrödinger 方程式などの運動法則が知られている。コンピュータの進化に伴い、非平衡状態を知る一つの研究方法として、構成要素の自由度をとってきて、それぞれの従う運動法則を直に解く事により系の発展を調べる方法がある。その手法は、ミクロカノニカル分布をとるものや、温度が一定になるように細工を施すものなど色々ある。

本論文では、そんな数値シュミレーションの中での発見に端を発する、ゆらぎの定理 [1, 2, 3] に注目する。以下、本論文では古典系にだけ限って話を進めることにすることにしよう。もとのシュミレーションは SLLOD と呼ばれる粒子群に外からシアーをかけた状況を表現するモデルで、エネルギーを一定にする条件が課された可逆な系であった。具体的には、そのときのストレステンソルから決まる散逸或いはエントロピー変化率 Σ が、適切な初期分布から

シュミレートさせた場合に、ある分布 $p(\Sigma)$ を持つわけであるが、その分布関数が初期時刻から始まる任意の時刻 t で次の関係式を満たすことを発見したものである。

$$\frac{p(\Sigma_t = +A)}{p(\Sigma_t = -A)} = e^{At} \quad (1)$$

ここで分母は $A > 0$ とすると Σ が負値を取る確率のことになる。これは特に Transient Fluctuation Theorem とも呼ばれている。この等式の可逆系での証明は、Nose-Hoover タイプの調節器による、時間発展の位相体積の変化率を使って Liouville 方程式から示される。特に重要な性質としては、系の時間発展と逆な軌道も実現可能であること、初期状態の分布関数が位置と運動量の位相空間点 (x, p) と $(x, -p)$ で同じ値を持つこと、そしてある時間発展後の位相空間点 (x_t, p_t) に対する逆点 $(x_t, -p_t)$ に初期状態が取られる確率がゼロでないことであった。そして証明を行う際にはあるエントロピー生成に伴う軌道と、逆の軌道の比較が重要になる。この各々の軌道の比が $p(+\Sigma)$ と $p(-\Sigma)$ の比に関係する。

このゆらぎの定理式は可逆な決定論的システムを離れて、Langevin 方程式で代表されるような確率論的時間発展をする系についても成立することが示されている [4, 5]。この場合には時間発展の通る経路自体が確率的な重みを持つことになる。[4] では初期分布として温度 T で与えられるカノニカル分布を仮定しており、逆軌道との比較は外力摂動を切ったときの詳細釣り合いの式を利用している。ノイズは白色ガウシアンノイズで、第二種揺動散逸定理を満たすようなものである。この定理は 1905 年の Einstein のブラウン運動考察から導かれた定理で、摩擦係数と温度と拡散係数を関係づけるもので、熱平衡分布を保証する。エントロピー生成率として外力と速度の積を定義して、彼は演算子を使ったやり方で、ある時間発展におけるエントロピー生成率の取る確率分布が、やはりゆらぎの定理と同じ関係式を満たすことを示した。また、[5] では Master 方程式等を使い、ゆらぎの定理を適当な定常状態から初めて長時間時間がたった時の確率の大偏差関数の性質としてまとめている。このように時刻無限大での定常状態から作られる揺らぎの定理は Steady State Fluctuation Theorem と呼ばれる。このほか、外部からの外力等の操作に対して、異なる操作を施した異なるダイナミクス同士を比較した場合の等式も、揺らぎの定理のひとつとして知られる [6]。そして、(1) 式の確率分布の比をわけて、片方を積分して 1 にしてしまうと、もう片方からは Jarzynski 等式 [7] など非自明な重み関数の平均値が 1 となる等式が得られる。こうして得られる等式はまとめて Integral Fluctuation Theorem とも呼ばれている。これらの定理は数値シュミレーションだけではなく、タンパクやコロイドを用いた実験などでもその正当性が確かめられている [8, 9, 10, 11, 12]。

Master 方程式や Langevin 方程式または Fokker-Planck 方程式で記述される系は、その系に働いている力やコントロールパラメータの、時間発展における影響が、ノイズの特徴を通じて、比較的容易に明示的に評価できる利点がある。また、Langevin 方程式は、例えば溶液中の一つのコロイド粒子の運動を表すモデルであり、システムの一部を切り抜いてきた時の時間発展の様子を調べることができる。また、ゆらぎのエネルギー論 [13] では、これらゆらぐ変数の運動論の中に熱の概念を導入して、Langevin 系と熱力学との架け橋を作っている。そうして定義されたゆらぐ量としての内部エネルギーや熱、仕事に対して例えば Jarzynski 等式が成立することを示されている。これはつまり、ある平衡状態から仕事をかけた時に、その平均の仕事量が、終状態で与えられるの自由エネルギーと初めの平衡状態の自由エネルギーの

差以上になるという熱力学第二法則を含む。このほか、白色ガウシアンノイズでは Langevin 方程式から Fokker-Planck 方程式を立てることが出来るのを応用して、そこで与えられる定常状態や、その上での仕事、熱のやり取りの議論をすることもできる [14, 15]。これらの意味で Langevin 方程式はゆらぎの定理や非平衡状態の問題を取り組む際にひとつ便利なモデルであると思う。

通常、白色ノイズの熱的なシステムの Langevin 方程式は次のように書かれる。

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} - F = \xi(t) \quad (2)$$

例えばコロイド分散系では、 m は粒子の質量であり $x(t)$ はその位置を表す。 γ は低レイノルズ数での溶媒との散逸・摩擦係数を表していると考えられる。 F はポテンシャル力を含めた外力で、 $\xi(t)$ が溶媒分子から来る相互作用を理想化して書いたノイズにあたる。重要な仮定としては、ノイズを受け持つ溶媒の緩和時間は、コロイド粒子分子の緩和時間に比べてはるかに速く、常に定常なノイズが働いているように見えること。コロイドの粒子達は、例えば平衡分布が定義できるような集団あるいは運動性を持つこと。仕事に関しては外部パラメータによる仕事はコロイド粒子自体に作用はしても、ノイズの部分には明らかな作用はしないという事が仮定されている。また、数学的な問題として例えば熱を定義する時には確率変数の積を Stratonovich 型で解釈することなどが約束されている。このほか、レーザー発振や化学反応、生物現象など様々な系でのモデルとして Langevin 方程式が用いられる [16]。また、以上の話は、比較的さらさらの水の中の粒子の振る舞いに対して有効であるが、もっと時間スケールの分離が不十分な系の場合には一般に、ノイズが散逸の部分が時間相関或いは記憶関数を持つことが知られる。例えば、粘弾性体中のコロイド粒子の運動はまわりのレオロジー効果を反映して記憶効果を持つことが知られており、それを利用してまわりの粘弾性挙動を観測しようという試みもある [17, 18]。

これら揺らぎの定理の面白いところは逆の軌道を積極的に用いて、初期の分布に制約があるものの、時間発展の間の系の様子には殆ど制約がなく、色々な外部操作による摂動に対して成立する点にあると思う。そしてガウシアンノイズの働く Langevin 方程式では、それら摂動の遷移確率に対する依存性があらわに書くことが出来る。揺らぎの定理自身は例えば、平衡状態の近くで展開すると、所謂線形応答理論による揺動散逸定理を含むことがわかっている。そのほか大偏差関数のもつ対称性などを使った Onsager の相反定理の一般化や、定常状態における散逸と揺動散逸定理の破れの関係など、揺らぎの定理そのものやその考え方を応用した、非平衡状態のもつ新しい性質も明らかにされつつある。確率分布をそのまま使った表現や、指数関数のよくわからない重みが現れているままではあまり便利でないのだろう。このことは論文 [19] のイントロ部分にコメントが書かれているのを見つけた。加えて、ゆらぎの定理自身も各時間刻みの状態の遷移行列のみたすミクロ可逆性を十分に活用しており、第二種揺動散逸定理が成立しない場合、特にノイズの時間相関関数と散逸にかかる係数の関数系が異なる場合に、揺らぎの定理がどのような変更を受けるのか自明でないと思う。

本論文は、白色ガウシアンノイズの働く Langevin 系に対して得られている沢山の結果を、ガウシアンノイズに時間相関がある場合、また、散逸部分に記憶関数をもつ場合について拡張できるか調べようというものである。構成としては、第 2 章では、主に白色ノイズ系での

種々の揺らぎの定理に関するレビューを行う。第3章では定常状態の散逸について、いわゆる Harada-Sasa 式 [20] の拡張を考えた。これはその非平衡定常状態を非摂動状態に考えることによって、その線形応答に対する第一種揺動散逸定理が破れている可能性があるのだが、その破れの量と定常状態の散逸が釣り合うという等式である。ここでは、形式的には、第二種揺動散逸定理を仮定することなく同様の等式が得ることができた。第4章では記憶効果をもつ系に対して、揺らぎの定理全般について考察する。ここでは第二種揺動散逸定理が成立する特殊な場合について、経路積分表示によって時間発展経路の実現確率の評価を行った。これによって、記憶が長時間働くような系についてでも、熱浴に熱 ΔQ を排熱するプロセスと、反対に ΔQ 吸熱するプロセスの実現確率の比が、この熱量を温度エネルギー $k_B T$ で割った量の指数関数の重みで評価されることが一般のダイナミクスについて示される。ここで熱 ΔQ はゆらぎのエネルギー論を拡張して定義した。これから様々の揺らぎの定理の式を導出することができる。ただし、任意の時間の第二種揺動散逸定理が成立しないような一般の場合については、未だまとまった結果に至っていないことを予め記しておく。第5章は、第4章の理論解析に対応した簡単な数値シミュレーションの結果を紹介し、第6章はまとめにあてられる。シミュレーションは、調和振動子の形をしたポテンシャルに粒子がトラップされている系を考え、そのトラップの位置を外部から操作するような仕事量に対して揺らぎの定理式を検証した。本論文では特に断らない限り、確率変数の積は Storatonovich 型で解釈しているとし、 $\langle \cdot \rangle$ は確率の平均操作を表すとする。

1.2 謝辞

私が京都大学修士課程に入学してから、本修士論文に至るまでの間非常にたくさんの方にお世話になりました。特に、太田隆夫教授は私の指導教官であり、ソフトマター物理及び非平衡物理全般に対する研究についてご指導頂きました。本研究に関しましても、ともすれば目先のことに捕らわれてしまいがちな私をいさめ、常に大きなものの見方を示して頂いたと思います。大変感謝致します。また、同研究室方々、特に山田耕太郎氏、加賀雅文氏、畠山多加志氏、玉手亮多氏、平岩徹也氏には、研究の細やかなやり方や、些細な議論にも付き合ってくださいました。また、研究以外の面でも大変お世話になり京都生活を充実したものにすることが出来たと思います。感謝致します。このほか、村瀬氏や川畑氏など基礎物理学研究所の友人や、異研究室の方々、事務・秘書の方など非常に沢山の方のお世話になりました。有り難う御座いました。

加えて、両親・家族には京都への修士課程進学を許して下さい、博士課程進学についても暖かい目で認めて下さいました。また経済的な面でも非常にお世話になっております。本当に有り難う御座います。

そして、東京の友人たち、特にサークル東工大 ScienceTechno のメンバーには大変感謝しております。仲間が多くひとりひとりの名前を挙げる事が出来ませんが、等しく皆が好きです。多いときには月に一度以上で京都から東京に戻っては、目黒区緑が丘でのホバー工作や岐阜わくわくデジタルワールド、台湾の耐震コンテストなどのイベントをはじめ一緒に時間を多く過ごさせて頂きました。彼らなしには私の京都の一人暮らしは成り立たなかったかも知れま

せん。有り難う御座いました。

また、私は修士課程2年から第52回物性若手夏の学校の準備局員をやらせていただきました。この部分は編集の都合によってナツガクの開催後に書いています。印刷係として働かせてもらいとても忙しかったですが、他大学異分野の沢山の仲間と一年間仕事を出来たことはそれ以上にとっても有意義でした。こちらも人数が多く名前を挙げることは出来ませんが、みんな明るくて個性的で一生懸命でイベントを行う苦労や臨場感や一体感を感じることができました。本当にありがとうございました。一年限りのチームで非常に寂しいのですが、みなさんそれぞれの道で頑張っていきましょう。

最後になってしまいましたが、東京工業大学の上田正仁教授にも感謝致します。本論文とはあまり関係がありませんが、教授には、私が修士課程の間に得た着想に対して、すでに卒業していたにも関わらず非常に熱心に議論して頂き、論文[21]の形まで昇華させて頂きました。誠に有り難う御座いました。

2 非平衡系で成立する関係式とその周辺のレビュー

2.1 白色ガウス過程の揺らぎの定理式の復習

近年、Liouville 方程式や Langevin 方程式を直接使った時間発展する系に対して、揺らぎの定理と呼ばれる関係式の発見が多く見られる。それは平衡状態、定常状態などの制約なしに線形・非線型に関わらず、任意の非平衡状態の時間発展に対して成立する関係式になっている。それら関係式を導くにあたっての運動に対する仮定としては主に次の3つが挙げられていたと思う[22]。(1) マルコフ過程であること。(2) 初期分布は定常状態であること。(3) 各瞬間に与えられる状態遷移行列に対して定常分布が存在すること。これらの仮定の下に、ある順軌道を粒子が取る確率とその逆軌道を取る確率の比が仕事や熱に関係していることに注目して考える。(1)の仮定は特にガウスノイズが用いられる事が多く、(2)の条件は元々の揺らぎの定理[3]ではもう少し一般的な条件だったが、確率過程でよく見られるのはこの仮定であり、定常状態として平衡状態を選ぶか非平衡定常状態を選ぶか2通り見られる。(3)は緩く初めと最後の状態での定常分布に注目すれば十分というものもあるし、詳細釣り合いの形を仮定するものもある。以下白色ガウスノイズの働く Langevin 系に注目して、文献[23, 6]を中心にレビューする。

2.2 平衡状態からの経路確率関係式

白色ガウスノイズの系の最も便利な特徴は、粒子がある軌道を取る経路確率が具体的に書き下せることと、Fokker-Planck 方程式のような分布の発展方程式が立てられる点にあると思う。

$$\gamma \dot{x} = -\frac{\partial U}{\partial x} + \xi(t) \quad (3)$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (4)$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\gamma k_B T \delta(t-t') \quad (5)$$

仕事としては、後にこのシステムに非保存力 $f(t)$ をかけて非平衡状態にするような事を考えよう。この節ではポテンシャル $U(x)$ に外部コントロールパラメータを含むような場合は考慮しないことにする。また、 γ は溶媒流体中を動くときの摩擦係数であり、定数とする。 T はその溶媒の温度を表し一定とし、溶媒から受けるノイズはこの γ と T で第二種揺動散逸定理を満たしているとした。この時の経路確率は Fokker-Planck 方程式から Feynman-Kac の公式を使って、単純な拡散方程式のグリーン関数から簡単に求められる [24]。また、Stratonovich 型の離散化をして導くこともできる [25, 26, 27] (Appendix A.1)。このようにして初期条件 $x(0)$ に対して軌道 $x(t)$ を進む確率は

$$P[x|x(0)] \sim \exp \left\{ -\frac{\beta}{4\gamma} \int_0^\tau dt [\gamma \dot{x} + \nabla U]^2 + \frac{1}{2\gamma} \int_0^\tau dt \nabla^2 U(x(t)) \right\} \quad (6)$$

という形で与えられる。この経路積分は Stratonovich 形式 [19] である。逆軌道 $\hat{x}(t) = x(\tau - t)$ が実現する確率は、 $x(t)$ がもとの Langevin 方程式に従っている事から $\hat{x}(t)$ は、

$$-\gamma \dot{\hat{x}}(\tau - t) = -\nabla U(x(\tau - t)) + \xi(\tau - t) \quad (7)$$

に従う。この結果からその比は

$$\frac{P[x|x(0)]}{\hat{P}[\hat{x}|\hat{x}(0)]} = e^{-\beta \int_0^\tau dt \dot{\hat{x}}(t) U'(x(t))} \quad (8)$$

ここで、 U' は空間 x の微分 $\partial U / \partial x = \nabla U$ を表す。たとえば一様外力がある場合には $U' \rightarrow U' - f(t)$ と置き換えて、経路に依存した散逸

$$S[x] = \beta \int_0^\tau dt \dot{\hat{x}} f(t) \quad (9)$$

が得られる。ここで、 $\hat{P}[\hat{x}|\hat{x}(0)]$ の意味は外部パラメータについても時間反転の処理をすることによって P の頭にも $\hat{\cdot}$ がついている。つまり逆軌道の運動方程式において $\hat{f}(t) = f(\tau - t)$ となっていることに注意する。

ところで、Langevin 方程式から明らかなように $x(t)$ の運動は $\xi(t)$ によって決定できる [28, 29, 30]。つまりある粒子の軌道 $x(t)$ はある揺らぎの履歴 $\xi(t)$ の発生確率と関係付けられる。この時、 $P[\xi|\xi(0)]$ から $P[x|x(0)]$ を求めるときに問題になるのが ξ と x の Jacobian である。この場合は経路積分の作用の中のポテンシャルの 2 回微分がそれに対応している。

最後に平衡状態を初期分布とした場合の経路確率関係式を書いておこう。ここで初期というのは、順プロセスと逆プロセスそれぞれの初期のこと。任意の経路に依存した物理量 $\mathcal{F}[x]$ に対して、

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{F}[x] \rangle_F &= \sum_{x(t)} \mathcal{F}[x] p_i(x_0) P[x|x(0)] \\ &= \sum_{x(t)} \mathcal{F}[x] p_f(x(\tau)) \hat{P}[\hat{x}|x(\tau)] \frac{p_i(x(0))}{p_f(x(\tau))} \frac{P[x|x(0)]}{\hat{P}[\hat{x}|x(\tau)]} \\ &= \sum_{\hat{x}(t)} \hat{\mathcal{F}}[\hat{x}] p_f(x(\tau)) \hat{P}[\hat{x}|x(\tau)] e^{-\beta \Delta F + \beta \Delta U} e^{-\beta \int_0^\tau dt \dot{\hat{x}}(t) (U'(x(t)) - f(t))} \\ &= \langle e^{-\hat{S}[\hat{x}]} \hat{\mathcal{F}}[\hat{x}] \rangle_R \end{aligned} \quad (10)$$

または、

$$\langle \mathcal{F}[x] e^{-S[x]} \rangle_F = \langle \hat{\mathcal{F}}[\hat{x}] \rangle_R \quad (11)$$

が成立する。[6] に対応した実験としては [12] が挙げられる。下付の F、R はそれぞれの軌道のようなダイナミクスでの平均を表し F では外力が $f(t)$ で働き、R では $f(\tau - t)$ で働くようなダイナミクスでの平均を表している。ここで、 $\Delta U = U(x(\tau)) - U(x(0))$ である。また今はポテンシャルに時間依存する外部コントロールパラメータを含まない場合のみを考えているので、 $\Delta F = 0$ である。この関係式（経路確率関係式と呼ぼう、Crooks' Fluctuation Theorem と呼ばれる）から揺らぎの定理と Jarzynski 等式が導ける。この関係式は、経路に依存する物理量 \mathcal{F} の取る平均の値は、外界からのパラメータ $f(t)$ を逆に操作した場合のダイナミクスで得られ値と、指数関数の重みで釣り合う事を言っている。

揺らぎの定理と Jarzynski 等式

まず揺らぎの定理を示す。それには $\mathcal{F}[x]$ を以下のように選べばよい。

$$\mathcal{F}[x] = \delta(t\sigma_t - S[x]) \quad (12)$$

この時、

$$\hat{\mathcal{F}}[\hat{x}] = \delta(t\sigma_t + \hat{S}[\hat{x}]) \quad (13)$$

だから、前節の経路確率関係式から直ちに、

$$\frac{p_F(+\sigma_t)}{p_R(-\sigma_t)} = e^{t\sigma_t} \quad (14)$$

を得る。分子と分母でダイナミクスが違う事に注意。しかし、特に外力 f が $[0, \tau]$ の間に時間に依存しない場合、この間で通常の揺らぎの定理になる [4]。また Jarzynski 等式を導くには、

$$\mathcal{F}[x] = 1 \quad (15)$$

とする。すると、

$$\langle e^{-S[x]} \rangle_F = 1 \quad (16)$$

が得られる。これが今の場合の Jarzynski 等式になる。実際は、比較する逆軌道の平均からは、確率が規格化されていることのみを使うので、初期分布だけが平衡分布であればいい。

外部パラメータによる仕事と、その間のパラメータでの自由エネルギーの差の関係を結びつけた形の Jarzynski 等式は次の場合に得られる。もし、非保存力 f ではなくて、ポテンシャルが変化するような場合 $U(x, \alpha(t))$ でかつ、 $\alpha(0), \alpha(\tau)$ で平衡分布が存在でき、そのときの規格化因子、つまり自由エネルギーが $F(\alpha_i), F(\alpha_f)$ であるとする、

$$\int dt \dot{x} \frac{\partial U}{\partial x} = \Delta U - \int dt \dot{\alpha} \frac{\partial U}{\partial \alpha} \quad (17)$$

において、右辺第二項を仕事 $W = \int_0^\tau dt \dot{\alpha} (\partial U / \partial \alpha)$ と定義することによって、

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F} \quad (18)$$

を得る。つまりこの等式が成立するためには、 \mathcal{F} を上手く選べば初期分布として平衡分布であることと、終状態のパラメータにおいて自由エネルギー $F(\alpha_f)$ が定義できる事が必要であった。

揺動散逸定理の導出

例として外力による速度の応答を考えよう。速度の平均に対して外力の一次摂動を見ればよい。温度勾配があるような系はここでは扱えない。

$$\mathcal{F}[x] = \dot{x}(t) \quad (19)$$

とすれば、

$$\begin{aligned} R(t-s) &= \left. \frac{\delta \langle \dot{x}(t) \rangle}{\delta f(s)} \right)_{f=0} \\ &= \left. \frac{\delta}{\delta f(s)} \langle e^{\beta \int_0^t dt' \dot{x}(t') f(t')} \dot{x}(t) \rangle_R \right)_{f=0} \\ &= \beta \langle \dot{x}(s) \dot{x}(t) \rangle_0 \\ &= \beta C(t-s) \quad (t > s) \end{aligned} \quad (20)$$

$f=0$ を基準に考えるので、平均に対して F と R の違いがなくなる。

2.3 定常状態からの経路確率関係式

初期分布を平衡状態に設定したことによって、よく知られた結果が導けた。では与えられた運動方程式（遷移行列）に対する定常分布が非平衡定常状態のものであれば、上の関係式はどう変更をうけるのだろうか。ここでは運動方程式の時間依存性は $x(t)$ の他に外部パラメータ $\lambda(t)$ の2つによっているとし、各瞬間のパラメータ値 λ に対して定常分布が存在するとする。このとき経路確率の関係式は

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{F}}[\hat{x}] \rangle_R &= \int \mathcal{D}\hat{x} e^{-\phi(\hat{x}(0), \hat{\lambda}(0))} \hat{P}[\hat{x}|\hat{x}(0)] \hat{\mathcal{F}}[\hat{x}] \\ &= \langle \mathcal{F}[x] e^{-\Delta\phi + \beta \int_0^t \dot{x}(U'(x(t), \alpha(t)) - f(t)) dt} \rangle_F \end{aligned} \quad (21)$$

となる。ここで、非平衡定常状態を特徴付ける種類の量を定義しておこう。まず Langevin 方程式は、

$$\gamma \dot{x} = -\nabla U(x(t), \alpha(t)) + f(t) + \xi(t) \quad (22)$$

なるものを考察する。パラメータ α, f をあわせて λ と書くことにする。このゆらぐ系での熱のやり取りを

$$Q_{\text{tot}} = \int_0^t dt [\gamma \dot{x} - \xi] \dot{x} \quad (23)$$

とする [13]。ただし、排熱を正とした。このシステムの定常分布を $P_{ss} = e^{-\phi(x, \lambda)}$ と書き、確率流を J とすると、局所的な平均の速度として、

$$\begin{aligned}\nu(x, \lambda) &= \frac{\langle \dot{x}(t) \delta(x - x(t)) \rangle}{\langle \delta(x - x(t)) \rangle} \\ &= -\frac{1}{\gamma} \left[\frac{\partial U}{\partial x} + f + \beta^{-1} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right]\end{aligned}\quad (24)$$

を得る。またこの局所平均速度を使って、house-keeping heat [15, 14] が定義できる。

$$Q_{hk} = \gamma \int_0^\tau dt \dot{x}(t) \nu(x(t), \lambda(t)) \quad (25)$$

また系にされた作用量として、

$$W = \int_0^\tau dt \dot{\lambda}(t) \frac{\partial \phi(x(t), \lambda(t))}{\partial \lambda} = \int_0^\tau dt \dot{\lambda}(t) \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln P_{ss}(x(t), \lambda(t)) \quad (26)$$

を定義しよう。

非平衡定常状態における Jarzynski 等式のようなゆらぎの定理式として、 W と Q_{hk} に対して次の恒等式が知られている。

$$\langle e^{-W} \rangle = 1 \quad (27)$$

$$\langle e^{-Q_{hk}} \rangle = 1 \quad (28)$$

ここで $Q_{ex} = Q_{tot} - Q_{hk}$ である。前者は Hatano-Sasa 等式 [15, 11] 後者は Speck-Seifert 等式 [31] と呼ばれる。 $\langle Q_{hk} \rangle$ は一定の定常状態を系が保っている際に発生する散逸を表しており、 W は系を異なる定常状態の場合へと操作した時に発生する量であるが、Jensen の不等式から $\langle W \rangle \leq 0$ が成立する。書き換えると $\langle \Delta \phi \rangle - \langle Q_{tot} + Q_{hk} \rangle \leq 0$ となる。第一項はシャノンのエントロピーを定常状態に適応した形になっており、第二項はパラメータの操作によって余剰に排出した熱とみられる [15]。等号は準静的なパラメータ λ の変化の際に成り立つ。

また、 ν や ϕ の x を再び確率変数だと思って、運動方程式に代入することができる。この時の Langevin 方程式は、

$$\gamma \dot{x} = \gamma \nu - \beta^{-1} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \xi(t) \quad (29)$$

の形になる。定常状態の場合、こちらの方程式に注目したほうがわかりやすいことがある。経路確率もこの表現をすると、

$$P[x|x(0)] \sim \exp \left\{ -\frac{\beta}{4\gamma} \int_0^\tau dt [\gamma \dot{x} - \gamma \nu + \beta^{-1} \nabla \phi]^2 - \frac{1}{2\gamma} \int_0^\tau dt \nabla [\gamma \nu - \beta^{-1} \nabla \phi] \right\} \quad (30)$$

となる。以上の準備から、経路確率関係式は、

$$\langle \hat{\mathcal{F}} \rangle_R = \langle \mathcal{F} e^{-\beta Q_{hk} - W} \rangle_F = \langle \mathcal{F} e^{-\beta Q_{tot} - \Delta \phi} \rangle_F \quad (31)$$

が得られる。

揺らぎの関係式と擬 Jarzynski 等式と線形応答

$$\Sigma[x] = \beta Q_{\text{tot}} + \Delta\phi \quad (32)$$

とすれば、定常状態揺らぎの定理 $p_F(+\Sigma) = e^\Sigma p_R(-\Sigma)$ が導出できる。この $\Delta\phi$ はシステムのエントロピー変化と関係する [32]。Integral Fluctuation Theorem (IFT) は

$$\langle e^{-(Q_{\text{tot}} + \Delta\phi)} \rangle = 1 \quad (33)$$

Hatano-Sasa 等式にはならない。これについては比較する逆軌道を修正して、定常流が反対に流れている状態および外部パラメータの取り方を変えて比べることによって Hatano-Sasa 等式や Speck-Seifert 等式の形を導出することができる [23]。また Fokker-Planck 方程式を利用した Under-damped 系な議論もされている [33]。これら定常状態での恒等式については、記憶効果がある場合において ν の中身や分布の発展則が自明ではなく本論文では扱えないので、詳細の議論は省略する。

次にこの非平衡定常状態に微少な外力の摂動 $f^P(t)$ をかけた時の速度 \dot{x} の応答を調べてみる。

$$R(t-s) = \frac{\delta \langle \dot{x}(t) \rangle}{\delta f^P(s)} \Big|_{f^P=0} \quad (34)$$

$$= \frac{\beta}{2\gamma} \langle \dot{x}(t) \left[\gamma \dot{x}(s) + \frac{\partial U}{\partial x}(x(s)) \right] \rangle_0 \quad (35)$$

$$= \frac{1}{2} (\beta v_s^2 + \beta C(t-s) - \gamma^{-1} J(t-s)) \quad (36)$$

$$(37)$$

ここから

$$k_B T R(+0) = \frac{1}{2} (v_s^2 + C(+0) - \gamma^{-1} J(+0)) \quad (38)$$

$$0 = \frac{1}{2} (v_s^2 + C(-0) - \gamma^{-1} J(-0)) \quad (39)$$

両式を足すと、

$$J = \gamma v_s^2 - \gamma k_B T R(+0) + \gamma C(0) \quad (40)$$

ここで $J(t) = \langle \dot{x}(t) \partial U(x(0)) / \partial x \rangle$ とし、 $J = -\langle \dot{x}(t) \partial U(x(t)) / \partial x \rangle$ は初めの定常状態における単位時間あたりの散逸を表す。この式は非平衡定常状態での揺動散逸定理に関して Harada-Sasa 等式と呼ばれているものになっている [20, 34, 35]。

2.4 エントロピー増加率でみる Integral Fluctuation Theorem 式

もともとの Jarzynski 等式では自由エネルギーの差が、不可逆部分も含めた仕事と関係づけられていた。また Crooks 流の揺らぎの定理も仕事をどれだけされたかの確率分布に関する関係式であった。これらをエントロピーの見方で書き換えるとどうなるのであろうか [32, 36, 37, 10]。

これから示す関係式は、初期分布としてカノニカル分布であるとか、非平衡定常状態であるとかの制限はない。ここでは論文 [32] に従い、コロイド粒子の一軌道に立脚した、2つのエントロピー変化量を定義する。1つはシステムのもつエントロピー変化から示唆させるもので、もしある時刻の分布が $p(x, t)$ で与えられる場合、系のエントロピーとして次の量を定義してみる。

$$S = \langle s(t) \rangle = -k_B \int dx p(x, t) \ln p(x, t) \quad (41)$$

ここで、 $s(t) \equiv -k_B \ln p(x(t), t)$ で定義した。分布関数の位置には、そのときのコロイド粒子の stochastic 変数である位置 $x(t)$ を代入している。この $s(t)$ はゆらぐコロイド粒子のその瞬間の情報だけで定義されているので、単一軌道中の局所エントロピーとみなせるだろう。この $s(t)$ の時間変化を調べてみる。ここで分布関数 $p(x, t)$ が次の Fokker-Planck 方程式に従う事を用いる。

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\text{div} J = \frac{1}{\gamma} \nabla [-F(x, \lambda(t)) + k_B T \nabla] p \quad (42)$$

簡単のため、 $k_B = 1$ としよう。

$$\begin{aligned} \dot{s} &= - \left. \frac{\partial_t p}{p} \right|_{x=x(t)} - \left. \frac{\nabla p}{p} \right|_{x=x(t)} \dot{x} \\ &= - \left. \frac{\partial_t p}{p} \right|_{x=x(t)} + \left. \frac{\gamma J - F p}{T p} \right|_{x=x(t)} \dot{x} \\ &= - \left. \frac{\partial_t p}{p} \right|_{x=x(t)} + \gamma \beta \nu(x(t), \lambda(t)) \dot{x}(t) - \beta F(x(t), \lambda(t)) \dot{x}(t) \end{aligned} \quad (43)$$

ここで、第一項は分布が変化したことによるエントロピー変化で、第二項は Onsager による熱力学的力 $\gamma \nu(x, t) = \gamma J(x, t)/p(x, t) = F(x, \lambda) - T \nabla p(x, t)$ によって系に為されたエネルギー flux にあたる。第三項はコロイド粒子に直接作用している力 F による仕事で、もとの Lanvegin 方程式と比較すると、

$$F(x(t), \lambda(t)) dx(t) = (\gamma \dot{x} - \xi) dx(t) \quad (44)$$

とみられる。これは、システムから溶媒に流れた熱を表していると考えて、溶媒が得たエントロピー変化 \dot{s}_m と見なすことができよう。

$$T \dot{s}_m = F(x(t), \lambda(t)) \dot{x}(t) \quad (45)$$

このシステムのエントロピー変化 \dot{s} と溶媒でのエントロピー変化 \dot{s}_m をあわせて、単一軌道中の全系のエントロピー変化 $\dot{s}_{\text{tot}}(t) = \dot{s}(t) + \dot{s}_m(t)$ を定義できる。熱力学第二法則の制約から $\dot{S}_{\text{tot}} = \langle \dot{s}_{\text{tot}} \rangle \geq 0$ を満たして欲しい。これは実際に平均を計算することによって示すことが出来る。規格化の条件から $\int dx \partial_t p(x, t) = 0$ に注意して、

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\text{tot}} &= \langle \gamma \beta \nu(x(t), \lambda(t)) \dot{x}(t) \rangle \\ &= \int dx \gamma \beta \nu(x, \lambda(t)) \langle \dot{x}(t) \delta(x - x(t)) \rangle \\ &= \gamma \beta \langle \nu(x(t), \lambda(t))^2 \rangle \geq 0 \end{aligned} \quad (46)$$

である。

つぎに Jarzynski 等式型の恒等式を示そう。これがメインの Integral Fluctuation Theorem と呼ばれるものである。今まで見てきたように、Langevin 系の時間発展において、

$$\frac{P[x|x(0)]}{\hat{P}[\hat{x}|\hat{x}(0)]} = e^{+\int_0^\tau dt \dot{s}_m} \quad (47)$$

であるから、

$$\begin{aligned} \langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}} \rangle &= \langle e^{-\Delta s_m} \frac{e^{-s(\tau)}}{e^{-s(0)}} \rangle \\ &= \sum_{x(t)} p(x(0), 0) P[x|x(0)] \frac{p(x(\tau), \tau) \hat{P}[\hat{x}|\hat{x}(0)]}{p(x(0), 0) P[x|x(0)]} \\ &= 1 \end{aligned} \quad (48)$$

がなりたつ。従って、 $\Delta S_{\text{tot}} = \langle \Delta s_{\text{tot}} \rangle$ には熱力学第二法則から、 $\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$ をみたすものであるが、更に加えて単一粒子軌道中のゆらぐ量 s_{tot} は、

$$\langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}} \rangle = 1 \quad (49)$$

を満たすのである。この等式は、Fokker-Planck 方程式が定義できるような Langevin 系で、任意の初期条件に基づく一般の時間発展において成立する。

2.5 非平衡定常状態での散逸と揺動散逸関係の破れの復習

Harada-Sasa 等式

この関係式はある定常状態を基にした一次摂動を考えればよいので、非摂動的に成立する揺らぎの式を用いずとも、証明できる。元の論文のやり方は、overdamped 系、underdamped 系いずれについても、白色ガウシアンノイズが作用している事を利用して、Fokker-Planck 型の演算子を定義して、速度変数をその演算子の固有関数で展開するやり方で示した [20, 34, 38]。定常状態で平均を取れば、基底状態だけが残し、励起状態は消える。この時、非平衡定常状態を作る外力・コントロールパラメータが、速度に依存しない事が重要である。

より一般的には、Furutsu-Novikov-Donsker(FND) の定理を用いると楽である [39, 40, 41](Appendix B)。たとえば、

$$\zeta \dot{x}^\alpha = F^\alpha(x) + \xi^\alpha(t) \quad (50)$$

なる系に対して、物理量 $A(t) = A(x(t))$ について FND 公式は、 ξ がガウシアンノイズであれば（白色である必要はない）

$$\begin{aligned} \langle A(t) \xi^\alpha(t') \rangle &= \int^t ds \langle \xi^\alpha(t') \xi^\beta(s) \rangle \left\langle \frac{\delta A[\xi(t)]}{\delta \xi^\beta(s)} \right\rangle \\ &= 2D^{\alpha\beta} \bar{\theta}(t-t') R_{Af\beta}(t-t') \\ &= \begin{cases} 2D^{\alpha\beta} R_{Af\beta}(t-t'), & (t \neq t') \\ D^{\alpha\beta} R_{Af\beta}(+0), & (t = t') \end{cases} \end{aligned} \quad (51)$$

となる。ただし、 $\langle \xi^\alpha(t) \xi^\beta(t') \rangle = 2D^{\alpha\beta} \delta(t-t')$ とした。ここで応答関数 $R(t)$ が $R(t < 0) = 0$ である事を用いて、階段関数 $\bar{\theta}(t)$ を排した。ただし、ここでバーの意味は、 $\bar{\theta}(0) = 1/2$ となることを意味する。普通の $\theta(t)$ はよくわからないので定義域から外しておく事にする。

以下では、 $t \neq t'$ だけを問題にし、 $t' \rightarrow t \pm 0$ において上手く接続される事を期待する。また添え字についてはアインシュタインの規約に従うとする。

この公式を Langevin 方程式に使うと、

$$\gamma \langle A(t) \dot{x}^\alpha(t') \rangle = \langle A(t) F^\alpha(t') \rangle + 2D^{\alpha\beta} R_{A f \beta}(t-t') \quad (52)$$

が得られる。この式は、非平衡定常状態はもちろん、過渡的な時間発展にも成立する等式である。少し書き換えると FDT と比較できる形になる。

$$\begin{aligned} \frac{\langle A(t) F^\alpha(t') \rangle + \langle A'(t') F^{\alpha'}(t) \rangle}{2} &= -D^{\alpha\beta} R_{A f \beta}(t-t') - D^{\alpha'\beta} R_{A' f \beta}(t'-t) \\ &+ \gamma \frac{\langle A(t) \dot{x}^\alpha(t') \rangle + \langle A'(t') \dot{x}^{\alpha'}(t) \rangle}{2} \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \frac{\langle A(t) F^\alpha(t') \rangle - \langle A'(t') F^{\alpha'}(t) \rangle}{2} &= -D^{\alpha\beta} R_{A f \beta}(t-t') + D^{\alpha'\beta} R_{A' f \beta}(t'-t) \\ &+ \gamma \frac{\langle A(t) \dot{x}^\alpha(t') \rangle - \langle A'(t') \dot{x}^{\alpha'}(t) \rangle}{2} \end{aligned} \quad (54)$$

平衡状態において、 $\langle A(t) \dot{x}^\alpha(t') \rangle$ が時間反転に対して対称なら上の式を、反対称なら下の式を使うことにしよう。例えば、

$$A(t) = A'(t) = \dot{x}^\alpha(t), \quad \alpha' = \alpha \quad (55)$$

と選ぶと、 $\langle A(t) \dot{x}^\alpha(t') \rangle$ は時間 $t-t'$ に対して偶関数になる。

$$\gamma \frac{\langle A(t) \dot{x}^\alpha(t') \rangle + \langle A(t') \dot{x}^\alpha(t) \rangle}{2} = \gamma \langle \dot{x}^\alpha(t) \dot{x}^\alpha(t') \rangle \quad (56)$$

また、左辺の方は

$$\langle \dot{x}^\alpha(t) F^\alpha(t') \rangle = \langle [\gamma \dot{x}^\alpha(t') - \xi^\alpha(t')] \dot{x}^\alpha(t) \rangle \quad (57)$$

になるので、特に $t' = t$ では揺らぎのエネルギー論におけるシステムから熱浴に向かう排熱 dQ/dt を表す。なので、 $t' \rightarrow t-0$ を考え、 $R(-0) = 0$ を使い、相関関数や熱が上手く定義できるとし、Fourier の定理

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \tilde{f}(\omega) = \frac{f(t+0) + f(t-0)}{2} \quad (58)$$

を考慮すると、

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} &= \gamma \langle \dot{x}^\alpha(t) \dot{x}^\alpha(t) \rangle - D^{\alpha\beta} R_{\dot{x}^\alpha f \beta}(+0) \\ &= \gamma v_s^2 + \gamma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{C}_{vv}(\omega) - 2D^{\alpha\beta} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{R}_{\dot{x}^\alpha f \beta}(\omega) \end{aligned} \quad (59)$$

の結果を得る。ただし、 ω 全域の積分なので奇関数部分はキャンセルして、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{R}_{\dot{x}^\alpha} f^\alpha(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{R}'_{\dot{x}^\alpha} f^\alpha(\omega) \quad (60)$$

これから (59) は $D^{\alpha\beta} = \delta^{\alpha\beta} \gamma k_B T$ として Harada-Sasa 等式に一致する。

ただし、この文章を通して Fourier 変換は次のように定義されているものとする¹。

$$\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} f(t) \quad (62)$$

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \tilde{f}(\omega) \quad (63)$$

Fokker-Planck 方程式で見る揺動散逸定理の破れ

前節の方法は、Langevin の運動方程式を使ったやり方で見た場合の証明である。これは Fokker-Planck 方程式が書ける場合には、こちらの方法でも示せる [42, 43]。

Overdamped した多自由度 Langevin 方程式を扱う。

$$\zeta \dot{x}^\alpha = F^\alpha(\{x\}) + \xi^\alpha(t) \quad (64)$$

ノイズの強度は、一般的に

$$\langle \xi^\alpha(t) \xi^\beta(t') \rangle = 2D^{\alpha\beta} \delta(t - t') \quad (65)$$

とする。但し、白色ガウシアンである。

この時 Fokker-Planck 方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} P = \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left[-F^\alpha + \frac{D^{\alpha\beta}}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\beta} \right] P \quad (66)$$

今この定常分布が存在しているとして、それを P_0 と書く事にする。また Fokker-Planck 方程式から確率流れは以下のように定義できる。

$$J^\alpha(\{x\}) = \zeta^{-1} \left(F^\alpha(\{x\}) - \frac{D^{\alpha\beta}}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\beta} \right) P_0 \quad (67)$$

摂動を考える。今は話を限定して、時間に依存するが空間には依存しない外力 $f^\alpha(t')$ が作用した所の物理量 $A(t)$ の応答 $R_{Af^\alpha}(t - t')$ だけを考えよう。

Fokker-Planck 演算子を非摂動部分と摂動の部分の二つにわけろ。この摂動の線形応答を考えよう。

$$\frac{\partial}{\partial t} P = \Omega(x) P(x, t) \quad (68)$$

¹ 偶関数のフーリエ関数も偶関数。逆もまた然り。

$$\tilde{f}(\omega) = \int dt e^{i\omega t} f(t) = \int dt e^{i\omega t} (\pm f(-t)) = \pm \int dt e^{-i\omega t} f(t) = \pm \tilde{f}(-\omega) \quad (61)$$

$$\Omega(t) = \Omega_0 + \Omega_1(t) \quad (69)$$

$$\Omega_0 = \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left[-F^\alpha + \frac{D^{\alpha\beta}}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\beta} \right] \quad (70)$$

$$\Omega_1(t) = \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left[Y^\alpha(x) F_1^\alpha(t) + F_2^\alpha(t) \frac{\partial}{\partial x^\alpha} Z^\alpha(x) \right] \equiv \Omega' \cdot F^\alpha(t) \quad (71)$$

ここでも Ω_0 の定常解 P_0 の存在は仮定する。初期状態として P_0 を選ぶと、線形の範囲で、 $P = P_0 + P'(t)$ と書くと

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P &= \Omega(t) P \\ \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} P' &= \Omega_0 P' + \Omega_1(t) P_0 \\ \Leftrightarrow P'(t) &= P_0 + \int_0^t ds e^{\Omega_0(t-s)} \Omega_1(s) P_0 \end{aligned} \quad (72)$$

ここで初期時刻を $t=0$ とし、そのとき非摂動定常分布 P_0 にあったとした。摂動が入った時の任意の物理量は、線形の範囲で以下ようになる。

$$\begin{aligned} \langle A(x, t) \rangle &= \langle A(x) \rangle_0 + \int dx \int_0^t ds A(x) e^{\Omega(t-s)} \Omega_1(s) P_0(x) \\ &= \langle A(x) \rangle_0 + \int_0^t ds F(s) \cdot \int dx \left(e^{\Omega^\dagger(x)(t-s)} A(x) \right) \int dx' \delta(x-x') \Omega'(x') P_0(x') \\ &= \langle A(x) \rangle_0 + \int_0^t ds F(s) \cdot \int dx \int dx' A(x) \left(e^{\Omega(x)(t-s)} \delta(x-x') \right) B(x') P_0(x') \\ &= \langle A(x) \rangle_0 + \int_0^t ds F(s) \cdot \langle A(x, t) B(x, s) \rangle_0 \end{aligned} \quad (73)$$

ここで

$$B(x) \equiv P_0(x)^{-1} \Omega'(x) P_0(x) \quad (74)$$

である。

一様外力による応答

一様外力の場合について具体的に計算を進める。

$$L_{\text{FP}} = \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left[-F^\alpha + \frac{D^{\alpha\beta}}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\beta} \right] \quad (75)$$

$$\Omega'^\alpha = -\frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \quad (76)$$

摂動 Ω' の時の定常分布ポテンシャルによる共役量 B は以下になる。

$$\begin{aligned} B^\alpha &= P_0^{-1} \Omega' P_0 \\ &= -\frac{1}{\zeta} P_0^{-1} \frac{\partial P_0}{\partial x^\alpha} \end{aligned} \quad (77)$$

確率流の定義から、

$$\frac{\partial P_0}{\partial x^\alpha} = \zeta (D^{-1})^{\alpha\beta} (F^\beta P_0 - \zeta J^\beta) \quad (78)$$

なので、代入して、

$$\begin{aligned} B^\alpha &= -\frac{1}{\zeta} P_0^{-1} \zeta (D^{-1})^{\alpha\beta} (F^\beta - \zeta J^\beta) \\ &= (D^{-1})^{\alpha\beta} (\zeta \nu^\beta - F^\beta) \\ &= \zeta (D^{-1})^{\alpha\beta} (\nu^\beta - \zeta^{-1} F^\beta) \end{aligned} \quad (79)$$

を得る。ここで、局所確率流れとして $\nu^\beta = J^\beta / P_0$ を定義した。一方、外力 f^β に共役な変数 x^β を用意して (75) の L_{FP} の一般的性質

$$\begin{aligned} L_{FP}(x^\beta P_0) &= \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\gamma} \left[-F^\gamma + \frac{D^{\gamma\delta}}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\delta} \right] (x^\beta P_0) \\ &= \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\gamma} \left[-x^\beta F^\gamma + \frac{D^{\gamma\delta}}{\zeta} \delta^{\delta,\beta} P_0 + \frac{D^{\gamma\delta}}{\zeta} x^\beta \frac{\partial P_0}{\partial x^\delta} \right] \\ &= \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\gamma} \left[-\zeta x^\beta J^\gamma + \frac{D^{\gamma\delta}}{\zeta} \delta^{\delta,\beta} P_0 \right] \\ &= -\delta^{\beta,\gamma} J^\gamma - x^\beta \frac{\partial}{\partial x^\gamma} J^\gamma + \frac{D^{\gamma\beta}}{\zeta^2} \frac{\partial}{\partial x^\gamma} P_0 \\ &= -J^\beta + \frac{D^{\gamma\beta}}{\zeta^2} \zeta (D^{-1})^{\gamma\delta} (F^\delta P_0 - \zeta J^\delta) \\ &= -2J^\beta + \zeta^{-1} F^\beta P_0 \\ &= (\zeta^{-1} F^\beta - 2\nu^\beta) P_0 \\ &= -\nu^\beta P_0 - \frac{D^{\beta\alpha}}{\zeta} B^\alpha P_0 \end{aligned} \quad (80)$$

に注目する。これによって、

$$B^\alpha = -\zeta (D^{-1})^{\alpha\beta} \nu^\beta - \zeta (D^{-1})^{\alpha\beta} [L_{FP}(x^\beta P_0)] P_0^{-1} \quad (81)$$

になる。ただし、 $D^{\alpha\beta}$ が対称行列である事を考慮した。次に、 $[L_{FP}(x P_0)] P_0^{-1}$ の意味を考えてみると

$$\begin{aligned} \frac{d}{ds} \langle A(t) x^\alpha(s) \rangle &= \frac{d}{ds} \int dx A(x) e^{L_{FP}(t-s)} x^\alpha P_0(x) \\ &= - \int dx A(x) e^{L_{FP}(t-s)} (L_{FP} x^\alpha P_0(x)) P_0^{-1}(x) P_0(x) \\ &= - \langle A(t) [L_{FP}(x^\alpha P_0)] P_0^{-1}(s) \rangle \end{aligned} \quad (82)$$

が成り立っている。以上あわせて、

$$\begin{aligned} \langle A(t) B^\alpha(s) \rangle &= \zeta (D^{-1})^{\alpha\beta} [\langle A(t) \dot{x}^\beta \rangle - \langle A(t) \nu^\beta(s) \rangle] \\ &= \zeta (D^{-1})^{\alpha\beta} \langle A(t) (\dot{x}^\beta(s) - \nu^\beta(s)) \rangle \end{aligned} \quad (83)$$

が成立し、応答関数でみると、

$$R_{Af^\alpha} = \zeta (D^{-1})^{\alpha\beta} \langle A(t) (\dot{x}^\beta(s) - \nu^\beta(s)) \rangle \theta(t-s) \quad (84)$$

となる事がわかる。右辺第一項は普通の線形非平衡での揺動散逸定理から導出される相関関数で、第二項が非平衡定常状態を非摂動状態に選んだことから来る補正になる。 ν は確率流れから来る局所流れ、またはエントロピー力も含めた熱力学的力に対応している。

$\langle \dot{x}\nu \rangle$ が熱流、またはエントロピー変化率になること

これまでの話は overdamped したマルコフ系でのみでの話だったことに注意。非マルコフ型での処方はいくつかよくわからない。解釈を固定させるためにここでは温度 T を使って第二種揺動散逸定理を満たしている場合を考える。

$$D^{\alpha\beta} = \zeta k_B T \delta^{\alpha\beta} \quad (85)$$

$$\zeta \dot{x}^\alpha = F^\alpha(x) + \xi^\alpha(t) \quad (86)$$

対応する確率流れ ν の式は、定常分布関数 $P_{ss} \equiv \exp(-\phi)$ として、

$$\nu^\alpha = \zeta^{-1} F^\alpha + \frac{k_B T}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \phi(x) \quad (87)$$

である。これをもとの Lanvegin 方程式に代入すれば、

$$\zeta \dot{x}^\alpha = \zeta \nu^\alpha - \beta^{-1} \frac{\partial \phi}{\partial x^\alpha} + \xi^\alpha(t) \quad (88)$$

になるので、Sekimoto 流の熱の定義から、排熱を正とすると、

$$dQ = (\zeta \dot{x}^\alpha - \xi^\alpha(t)) dx_t^\alpha \quad (89)$$

今、 $J \equiv \langle dQ \rangle / dt$ とすると、

$$J = \left\langle \left[\zeta \nu^\alpha - \beta^{-1} \frac{\partial \phi}{\partial x^\alpha} \right] \dot{x}^\alpha(t) \right\rangle \quad (90)$$

$$= \zeta \langle \nu^\alpha \dot{x}^\alpha \rangle - \beta^{-1} \langle \dot{\phi} \rangle \quad (91)$$

$$= \zeta \langle \nu^\alpha \dot{x}^\alpha \rangle \quad (92)$$

結果、今は Hatano-Sasa で考えているような定常状態から定常状態への遷移など時間発展的なものはみていないので、熱流と $\sum_\alpha \zeta \langle \nu^\alpha \dot{x}^\alpha \rangle$ が一致するのである。また (43) でみた様に、定常状態においては $\zeta \nu^\alpha \dot{x}^\alpha$ はゆらぎのエントロピー変化 $\dot{s}_{tot}(t)$ に等しいこともわかる。

$$\dot{s}_{tot} = \sum_\alpha \zeta \nu^\alpha \dot{x}^\alpha \quad (93)$$

$$\dot{S}_{tot} = \sum_\alpha \zeta \langle \nu^\alpha \dot{x}^\alpha \rangle \quad (94)$$

このような解釈ができる事は、第二種揺動散逸定理が成立していることが重要だった [44] (していないと $(D^{-1})^{\alpha\beta} F^\alpha \dot{x}^\beta$ の解釈に困る)。

3 記憶効果をもつ非平衡定常系での散逸と揺動応答関係

非平衡定常状態は外界からのエネルギーの注入と散逸によるエネルギーの損失が釣り合っている状態にある。この散逸は housekeeping heat[14] と呼ばれその定常状態を最低限維持するための熱にあたる。白色ノイズの作用する Langevin 系において、この定常的な散逸の量 J は定常速度と速度場に対する第一種の揺動散逸関係が破れていればその破れ具合と関係することが知られている。つまり

$$J = \gamma(v^s)^2 + \gamma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} [\tilde{C}(\omega) - 2k_B T \tilde{R}'(\omega)] \quad (95)$$

の形になる。ここで、 v^s は定常状態での速度であり、 \tilde{C}, \tilde{R}' は速度相関関数と速度の線形応答関数である。プライムは Fourier 成分の実部を表している。 γ は摩擦係数。今回はこの等式を有色ノイズの働く、散逸に γ ではなく記憶関数 $\Gamma(t)$ の付いた Langevin 系について拡張することを考える。この場合も白色の場合とそっくりな等式を得ることができる。

$$J = \frac{1}{2} \tilde{\Gamma}(0)(v^s)^2 + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{\Gamma}(\omega) [\tilde{C}(\omega) - 2k_B T \tilde{R}'(\omega)] \quad (96)$$

しかし、一般的にどの記憶関数やノイズ相関関数の減衰の度合い (指数減衰やべき減数) についてどのような違いがあるのかないのかは自明でない。ただし、ごく最近同様の結果が海外で独立に得られた [45]。

両者の違いを見ると、白色ノイズの系では散逸にかかる速度相関関数や線形応答関数は、同時刻相関でありその瞬間の応答関数だけが影響するのに対して、有色効果がある時には働いている時間の間をその重みで考慮せよということを表していることになっている。Harada-Sasa 等式を検証した実験例としては [35] が挙げられる。

3.1 設定

多自由度 Generalized-Langevin 系での等式

前提としてダイナミクスが以下の Generalized-Langevin 方程式 (GLE) において $\epsilon = 0$ の場合に従うような系を考える。

$$m_i \ddot{x}_i(t) + \frac{\partial}{\partial x_i} U(x^N(t); \lambda(t)) = - \int_{t_0}^t \Gamma_{i,j}(t-s) \dot{x}_j(s) ds + \epsilon f_i(t) + \xi_i(t) \quad (i = 1, \dots, N) \quad (97)$$

さらに重要な仮定としてノイズ $\xi_i(t)$ はガウス分布をした確率変数であるとする。非ガウスノイズは考えない。 x^N は N 個全ての $x_i(t)$ の自由度を形式的に表し、 t_0 はこの系の初期時刻である。 $\epsilon = 0$ において十分時間が経過した後にある定常状態に達しているものとし、この時の定常的な散逸のエネルギーについて調べる。ノイズの相関関数は一般的に以下の形に従うとしよう。

$$\langle \xi_i(t) \rangle = 0 \quad (98)$$

$$\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = M_{i,j}(t-t') \quad (99)$$

特に、第二種揺動散逸定理の成立する場合は

$$\Gamma_{i,j}(t) = \beta M_{i,j}(t) \quad (100)$$

となる。 $\beta = (k_B T)^{-1}$ 。今はこのようになってない場合も含めて考える。ただし、 $\Gamma_{i,j}$ も $M_{i,j}$ も x^N による依存性はないことに注意。このノイズとしての揺動散逸定理が成立していないと、この確率微分方程式で我々は一体何を解いているのか一般的にわからない。が個々の場合にこのような状況を考えるべき場合もありようか。しかし我々はこのシステムに対してエネルギーを定義したい。例えば系全体の内部エネルギーとして次の量を定義できるだろう。

$$H(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2(t) + U(x^N(t); \lambda(t)) \quad (101)$$

また $\lambda(t)$ はポテンシャルに与える外部コントロールパラメータである (stochastic な量でない)。外界からの操作による系への影響、ポテンシャルエネルギーの変化を表しいて、

$$dW(t) = \frac{\partial U}{\partial \lambda} d\lambda(t) \quad (102)$$

を系に与えられた外界からの仕事として解釈したい。もし非保存的な力 F_i が系に加えられていれば、

$$\sum_i F_i dx_i(t) \quad (103)$$

も仕事として勘定することにする。

この2つの量と運動方程式を見比べよう。 i 番目の Langevin 方程式に $\dot{x}_i(t)$ を掛け算しよう ($\epsilon = 0$ の場合に)。この時 G L E の右辺を集めたものは上で定義した dH 及び dW の差になることがわかる。

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{1}{2} m_i d\dot{x}_i^2(t) + dU - \frac{\partial U}{\partial \lambda} d\lambda(t) &= dH(t) - dW(t) \\ &= \left[- \int_{t_0}^t \Gamma_{i,j}(t-s) \dot{x}_j(s) ds + \xi_i(t) \right] dx_i \\ &\equiv -dQ(t) \end{aligned} \quad (104)$$

最終行は形式的に $dH - dW$ の量を dQ と定義した。実際 $\Gamma(t) = \beta M(t)$ の関係が満たされている場合には Sekimoto による吸熱量 [13] の一般化になっている。ただしここでは排熱を正とした。また、一般的に言って非平衡定常状態では $dH = 0$ であることを期待して良いと思われるので、 dQ は決定論的な外部操作 $\lambda(t)$ による、系へのエネルギー注入に対応した系の stochastic なエネルギー損失の量を表していると考えられよう。ノイズはガウス分布を仮定しているが、一般的に x^N はガウスプロセスとならない。しかし、ポテンシャルが調和振動子の場などは運動方程式が線形になって x^N もガウスプロセスになる。また仕事 dW も特別な場合にはガウスプロセスになることがわかる。一方でこの排熱 dQ は本質的に確率変数の非線形になっていて揺らぎの性質は良くわからない。

定常的な場合についての λ 仕事率 (散逸率) $J_\lambda = \langle dQ \rangle_{\epsilon=0}/dt = \langle dW \rangle_{\epsilon=0}/dt$ を実際に G L E を使って計算してみよう。

$$\begin{aligned} J_\lambda(t) &= \left\langle \frac{dQ}{dt} \right\rangle \\ &= \int_{t_0}^t \Gamma_{i,j}(t-s) \langle \dot{x}_j(s) \dot{x}_i(t) \rangle ds - \langle \xi_i(t) \dot{x}_i(t) \rangle \end{aligned} \quad (105)$$

ここで $\langle \xi_i(t) \dot{x}_i(t) \rangle$ について考えてみる。 $x_i(t)$ は当然運動方程式である G L E のある初期値に対する解であるので $x_i(t) = x_i[\xi; x_0^N](t)$ として $\xi(t)$ の汎関数と考えることができる。例えば

$$x_i[\xi; x_0^N](t) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i_1, \dots, i_n} \int_{t_0}^t d\tau_1 \cdots \int_{t_0}^t d\tau_n a_n^{\{i_i\}}(\tau_1, \dots, \tau_n; x_0^N; t) \xi_{i_1}(\tau_1) \cdots \xi_{i_n}(\tau_n) \quad (106)$$

とノイズ (Stochastic たる源) に対して完全に展開した形に書けるだろう。これに対して $\xi_i(t)$ を書いて平均を取ることを考えると以下の公式を得る。

$$\langle \xi_i(t) \dot{x}_i(t) \rangle = \int_{t_0}^t ds \langle \xi_i(t) \xi_j(s) \rangle \left\langle \frac{\delta \dot{x}_i(t)}{\delta \xi_j(s)} \right\rangle \quad (107)$$

を得る (Furutsu-Novikov-Donsker 公式、Appendix B)。

ここで $\langle \delta \dot{x}_i(t) / \delta \xi_j \rangle$ について考えてみよう。摂動を入れた運動方程式 (97) に戻ると、この摂動 $\epsilon f_i(t)$ とノイズ $\xi_i(t)$ は和として効いてきている。よって、この G L E の解 $x_i(t)$ は、やはり次のように書けるだろう。

$$\begin{aligned} x_i(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i_1, \dots, i_n} \int_{t_0}^t d\tau_1 \cdots \int_{t_0}^t d\tau_n a_n^{\{i_i\}}(\tau_1, \dots, \tau_n; x_0^N; t) \\ &\quad \times [\epsilon f_{i_1}(\tau_1) + \xi_{i_1}(\tau_1)] \times \cdots \times [\epsilon f_{i_n}(\tau_n) + \xi_{i_n}(\tau_n)] \end{aligned} \quad (108)$$

従って変分に関して次の関係式が成立すると考えられる。

$$\frac{\delta \dot{x}_i(t)}{\delta \xi_j(s)} = \frac{\delta \dot{x}_i(t)}{\delta \epsilon f_j(s)} \quad (109)$$

これに対して $\epsilon \rightarrow 0$ の極限を考えれば摂動による線形の応答関数を得る。従って、

$$R_{i,j}(t-s) = \left\langle \frac{\delta \dot{x}_i(t)}{\delta \xi_j(s)} \right\rangle \quad (110)$$

ちなみに応答関数が本当に摂動と応答の時間の差だけの関数になるかは、初期値依存性のためよくわからない。しかし一般的に言って解の初期値依存性は記憶関数 $\Gamma_{i,j}$ と同じスピードで減衰する。この初期値依存性が十分無視できるくらいの時間 $t, s \gg t_0$ を考えれば線形応答関数も $R = R(t-s)$ と書いてもいいだろう。気をつけて $R_{i,j}^{t_0}(t; s)$ としておこう。

次に非平衡定常状態の速度相関関数を考えたい。運動方程式 (97) の $\epsilon = 0$ の解を考えよう。その時、速度相関関数は以下のように定義する。

$$\begin{aligned} C_{i,j}^{t_0}(t; s) &= \langle \dot{x}_i(t) \dot{x}_j(s) \rangle - \langle \dot{x}_i(t) \rangle \langle \dot{x}_j(s) \rangle \\ &\rightarrow \langle [\dot{x}_i(t) - v_i^s] [\dot{x}_j(s) - v_j^s] \rangle \\ &= C_{i,j}(t-s) \end{aligned} \quad (111)$$

この $C_{i,j}(t-s)$ には速度相関の時間併進対称性が考慮されており、時間反転対称性も持っているとする。

これらから λ 仕事率 (散逸率) は

$$J_\lambda(t) = \int_{t_0}^t ds [\Gamma_{i,j}(t-s)(C_{i,j}^{t_0}(t;s) + \langle \dot{x}_i(t) \rangle \langle \dot{x}_j(s) \rangle) - M_{i,j}(t-s)R_{i,j}^{t_0}(t;s)] \quad (112)$$

となる。そして $\Gamma_{i,j}$ にたいする最大緩和時間 τ_G よりも十分長い時間 $t \gg \tau_G$ たった定常状態を考えよう。簡単のため一般的に $t_0 = 0$ とおく。そうして $t \rightarrow \infty$ を考える。このとき積分変数の時刻 s について、積分の上限 t に近いときには応答関数や速度相関関数の初期値依存性はなくなっていると考えられる。また、積分の下限近くになっているときも、 $t \rightarrow \infty$ では初期値依存性はなくなっているであろうし、さらに記憶関数やノイズ相関関数が十分にダンプしてゼロに近くなっている系ではより有意でなくなる。この時 J_λ もある一定値に収束しているであろう。

$$J_\lambda = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt [\Gamma_{i,j}(t)v_i^s v_j^s + \Gamma_{i,j}(t)C_{i,j}(t) - 2M_{i,j}(t)R_{i,j}(t)] \quad (113)$$

となる。ここで $R(t < 0) = 0$ と Γ を偶関数拡張して速度相関関数の時間反転対称性を使った。これにフーリエ変換を行うと、

$$\begin{aligned} J_\lambda &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} [2\pi\delta(\omega)\tilde{\Gamma}_{i,j}(\omega)v_i^s v_j^s + \tilde{\Gamma}_{i,j}(\omega)\tilde{C}_{i,j}(\omega) - 2\tilde{M}_{i,j}(\omega)\tilde{R}_{i,j}(\omega)] \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} [2\pi\delta(\omega)\tilde{\Gamma}_{i,j}(\omega)v_i^s v_j^s + \tilde{\Gamma}_{i,j}(\omega)\tilde{C}_{i,j}(\omega) - 2\tilde{M}_{i,j}(\omega)\tilde{R}'_{i,j}(\omega)] \end{aligned} \quad (114)$$

となる。プライムは実部。 λ 仕事率 (散逸率) は応答関数と速度相関関数の差で表されていて、非対角成分も考慮させる。これが Generalized-Langevin 方程式系の Harada-Sasa 式になる。

Fourier 変換の定義は以下の通り。

$$\tilde{f}(\omega) = \mathcal{F}[f] = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} f(t) \quad (115)$$

$$f(t) = \mathcal{F}^{-1}[\tilde{f}] = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega t} \tilde{f}(\omega) \quad (116)$$

3.2 いくつかの例

第二種揺動散逸定理が成立する場合及び、白色ノイズの場合

この時、 J_λ は熱浴となる粒子集団とのエネルギーのやり取り、熱と解釈できよう。

$$\Gamma_{i,j}(t) = \beta M_{i,j}(t) \quad (117)$$

であるから、

$$J_\lambda = \frac{1}{2} \tilde{\Gamma}_{i,j}(0)v_i^s v_j^s + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{\Gamma}_{i,j}(\omega) [\tilde{C}_{i,j}(\omega) - 2k_B T \tilde{R}'_{i,i}(\omega)] \quad (118)$$

になる。白色ノイズの場合について一応見ておくと、

$$\tilde{\Gamma}_{i,j}(\omega) = 2\gamma\delta_{i,j} \quad (119)$$

だから、

$$J_\lambda = \gamma \sum_i \left\{ (v_j^s)^2 + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \left[\tilde{C}_{i,i}(\omega) - 2k_B T \tilde{R}'_{i,i}(\omega) \right] \right\} \quad (120)$$

となる。式 (120) は Harada-Sasa 等式 [20] に他ならない。

第二種揺動散逸定理が成立している一自由度において一定の非保存力が働いている場合

この時、ポテンシャルの λ による変化はない。一定の外力 F が作用して (周期境界条件とかで) 非平衡定常状態が実現しているとする。熱浴粒子にはこの外力は作用していないと考えている。定常状態では散逸と外力からの仕事がつりあうので $\dot{W} = Fv^s = J$ となる。第一種揺動散逸定理の破れの具合を

$$V = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\tilde{\Gamma}(\omega)}{\tilde{\Gamma}(0)} \left[\tilde{C}(\omega) - 2k_B T \tilde{R}'(\omega) \right] \quad (121)$$

と書くとしよう。この時、Harada-Sasa 式は

$$Fv^s = \frac{1}{2} \tilde{\Gamma}(0) [(v^s)^2 + V] \quad (122)$$

$$\Rightarrow v^s = \frac{F}{\tilde{\Gamma}(0)} + \sqrt{\left(\frac{F}{\tilde{\Gamma}(0)} \right)^2 - V} \quad (123)$$

$$\Rightarrow V = v^s \left(\frac{2F}{\tilde{\Gamma}(0)} - v^s \right) \quad (124)$$

やぶれの程度は (121) の定義で最大 $V_{\max} = \left(\frac{F}{\tilde{\Gamma}(0)} \right)^2$ までしか第一種揺動散逸定理ずれることができない。これは質量の大きさや系のポテンシャルの形に依存していない。一方熱力学第二法則の式 (46) から、 $Fv^s \geq 0$ である。これは V に $V \geq -(v^s)^2$ という下限を付け加える。実際に相関関数と応答関数を測定しなくても、定常速度と静的摩擦係数、外力から揺動散逸関係の破れの具合がわかる。

速度相関に時間反転対称性がない場合

前章では $C_{i,j}(t-s) = \langle \dot{x}_i(t) \dot{x}_j(s) \rangle - \langle \dot{x}_i(t) \rangle \langle \dot{x}_j(s) \rangle$ の速度相関関数に対して時間反転対称性 $C_{i,j}(t-s) = C_{i,j}(s-t)$ を課した。そのような $C_{ij}(t)$ を $C_{ij}^S(t)$ と記し非対称部分 $C_{ij}^A(t)$ があつたとしよう。その場合

$$C_{i,j}(t-s) = C_{i,j}^S(t-s) + C_{i,j}^A(t-s) \quad (125)$$

とわけるとすると、

$$\int_{-\infty}^t \Gamma_{i,j}(t-s) C_{i,j}(t-s) ds = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} ds \Gamma_{i,j}(s) C_{i,j}^S(s) + \int_0^{\infty} ds \Gamma_{i,j}(s) C_{i,j}^A(s) \quad (126)$$

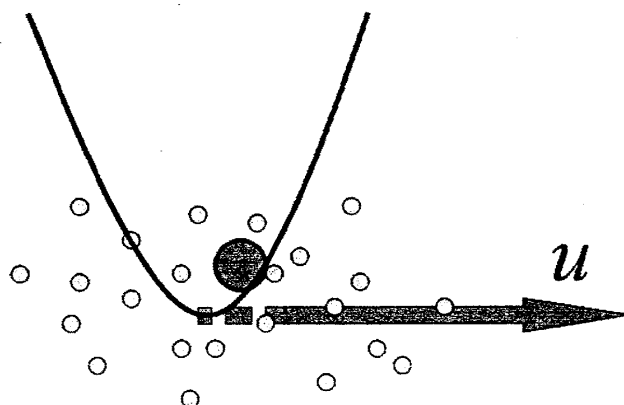


図 1: 考えている系の状況。粒子が調和振動子ポテンシャルでトラップされており、そのトラップを動かす。

第二項が加わる。従って、

$$J_{\lambda} = \tilde{\Gamma}_{i,j}(0)v_i^s v_j^s + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \left[\tilde{\Gamma}_{i,j}(\omega) \tilde{C}_{i,j}^S(\omega) - 2\tilde{M}_{i,j}(\omega) \tilde{R}'_{i,j}(\omega) \right] + \int_0^{\infty} ds \Gamma_{i,j}(s) C_{i,j}^A(s) \quad (127)$$

この非対称部分が効いてくるのは Γ の非対角成分がゼロでない場合のみである。

4 記憶効果をもつ系でのゆらぎの定理

熱揺らぎの過程が時間相関のない白色の振る舞いをするときには、種々の揺らぎの定理が成立することを第2章でみた。ここは、それら揺らぎの定理を有色ノイズ過程にまで拡張できるかを調べよう。ただし、今回は線形の方程式だけに限定する。なぜなら、Langevin 方程式をまるまる解くことが出来、そのため初期値依存性をなまに見ることが出来るからである。そのとき次のことに注目した。Transient Fluctuation Theorem (TFT) や、Crooks の経路確率関係式は”そのまま”成立するのか。そのときに比較される逆のダイナミクスには何か新たな制約が要るだろうか。また、Jacobian をどう処理すると良いのか。コロイド粒子の時間反転軌道と溶媒の運動の関係はあるのか。白色ガウシアンノイズの Langevin 方程式の定常状態と有色ガウシアンノイズの Langevin 方程式の定常状態は同じだろうか。ゆらぎのエネルギー論は同様に成立するか。特に熱力学第二法則の対応や、非平衡状態のエントロピーをどう定義すると良いのか。これらについて考えたいと思う。具体例としては調和振動子中にトラップされた粒子を考えて、そのポテンシャルの底を動かすような仕事を考える。同様の白色 Langevin 系での解析としては [46, 47, 48] がある。また似た状況として高分子の Rouse 鎖を引っ張るようなモデルでの解析もある [49]

4.1 設定

Generalized-Langevin 方程式

方程式は次の Generalized-Langevin 方程式 (GLE) を考える。

$$m\ddot{x} + \int_0^t \Gamma(t-t')\dot{x}(t')dt' + m\omega^2 x = \xi(t) \quad (128)$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (129)$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = M(t-t') \quad (130)$$

ここで、 $\Gamma(t)$ は散逸にかかる記憶関数であり、 $M(t)$ はノイズの時間相関関数である。特に、第二種揺動散逸定理が成立している場合には、

$$M(t-t') = k_B T \Gamma(|t-t'|) \quad (131)$$

となる。さて、今粒子はポテンシャル $U(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ の中にいるわけだが、そのポテンシャルの底をある一定のスピード u で平行移動させる場合を考えよう。

$$U(x, \lambda) = \frac{1}{2}m\omega^2 (x - \lambda(t))^2 \quad (132)$$

$$\lambda(t) = ut \quad (133)$$

この時、系を次のようにガリレイ変換をすると見やすい。

$$y(t) \equiv x(t) - ut \quad (134)$$

方程式は

$$m\ddot{y} + \int_0^t \Gamma(t-t')\dot{y}(t')dt' + m\omega^2 y = -u \int_0^t \Gamma(t)dt + \xi(t) \quad (135)$$

となる。このとき、解は以下ようになる。

$$y(t) = mv_0 H(t) + y_0 \chi(t) + Y(t) + \int_0^t H(t-t')\xi(t')dt' \quad (136)$$

$$H(t) = \mathcal{L}^{-1} \frac{1}{ms^2 + s\hat{\Gamma}(s) + m\omega^2} \quad (137)$$

$$\chi(t) = 1 - m\omega^2 \int_0^t dt' H(t') \quad (138)$$

$$Y(t) = -u \int_0^t H(t-t')dt' \int_0^{t'} dt'' \Gamma(t'') \quad (139)$$

ここで \mathcal{L} は Laplace 変換を表す。

同様にして、仕事は

$$W(t) = \int_0^t dt \dot{\lambda} \frac{\partial U}{\partial \lambda} = m\omega^2 u \int_0^t y(t)dt \quad (140)$$

で定義できる。

以下では、第2種揺動散逸定理の成立する場合だけを考える。また、あとの便利のために次の記号を定義しておこう。

$$h(t) = \frac{dH(t)}{dt} \quad (141)$$

$$\mathcal{H}(t) = \int_0^t H(t)dt \quad (142)$$

$$\Theta(t) = \int_0^t \mathcal{H}(t)dt \quad (143)$$

$$\mathcal{Y}(t) = \int_0^t Y(t)dt \quad (144)$$

2種類の平均操作について

以下で2つの平均操作を定義する。一つめは、初期値 v_0, y_0 が与えられた確定値だと思った場合のノイズ ξ だけによる平均

$$\langle \cdot \rangle \quad (145)$$

もう一つは、その初期値に対して初期分布 $p(\Gamma_0)$ が与えられている場合の v_0, y_0 および ξ の両方に対する平均

$$\bar{\cdot} \quad (146)$$

とする。今まではどちらの場合もあまり区別せず、前者の記号を用いたがこの章では初期値依存性についてきちんと評価したいので記号をわけることにする。この時、

$$\sigma_W(t) = \langle [W(t) - \langle W(t) \rangle]^2 \rangle \quad (147)$$

$$\sigma_{\bar{W}}(t) = \overline{[W(t) - \bar{W}(t)]^2} \quad (148)$$

と約束する。

グリーン関数 $H(t)$ の一般的性質

関数 $H(t)$ は具体的な $\Gamma(t)$ の形なしにいくつかの性質がいえ。まず初期位置と初期速度が $t=0$ で無矛盾のためには

$$H(0) = 0, \quad h(0) = \frac{1}{m} \quad (149)$$

が期待される。これは次のようにも理解される。逆 Laplace 変換の公式を見ると、 $c > 0$ として、

$$H(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} ds e^{st} \hat{H}(s) \quad (150)$$

であるから $\hat{\Gamma} \sim s^\alpha$, $\alpha < 1$ とすると $t \rightarrow 0$ で $s \rightarrow \infty$ が効いてきて $\hat{H} \sim m^{-1}s^{-2}$ になる。これは逆変換によって $H \sim t/m$ になることがわかる。また、時間無限大の極限では初期値依存

性が失われることが期待されるので、

$$H(t) \rightarrow 0 \quad (151)$$

$$\mathcal{H}(t) \rightarrow \frac{1}{m\omega^2} \quad (152)$$

が成り立つ。これより、 $\Theta(t) \rightarrow t/m\omega^2 + \mathcal{O}(1)$ となるであろう。このことはあとで Steady State Fluctuation Theorem (SSFT) を証明する時に必要になる。

単位

以下では

$$k_B T = 1 \quad (153)$$

$$m = 1 \quad (154)$$

という単位系を採用し、方程式に温度と質量が現れないようにしよう。

4.2 Hopf 汎関数

ここでは仕事とノイズに対する Hopf 汎関数 [50] を求める。ノイズが $\xi(t)$ 、仕事は時刻 t に W をとる確率を

$$\phi(W, t, \xi(\cdot)) dW D\xi \quad (155)$$

としよう。Hopf 汎関数 $\psi(h, t, g(\cdot))$ とはその W と $\xi(\cdot)$ を Fourier 変換した汎関数のことである。一連のノイズ $\xi(\cdot)$ と初期条件 v_0, y_0 が分かれば $W(t)$ は先の GLE によって一意に決定される。従って、初期値を Γ_0 、その分布を $p(\Gamma_0)$ とすると、

$$\psi(h, t, g(\cdot)) = \int d\Gamma_0 p(\Gamma_0) \int D\xi p(\xi(\cdot)) e^{ihW(t; \Gamma_0) + i \int dt g(t) \xi(t)} \quad (156)$$

で与えられる。雑音に対する過程から一般的に

$$\begin{aligned} \langle e^{i \int dt z(t) \xi(t)} \rangle &= \int D\xi p(\xi(\cdot)) e^{i \int dt z(t) \xi(t)} \\ &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int dt \int dt' z(t) \Gamma(t-t') z(t') \right\} \end{aligned} \quad (157)$$

となる。これが今の有色ガウシアンノイズの定義である。しかし、今必要なのは $g = 0$ の場合であるからそれだけを考えよう。解は式 (136)、(140) から、

$$W(t; \Gamma_0) = -\omega^2 u \left[v_0 \mathcal{H}(t) + y_0 \int_0^t \chi(t) dt + \mathcal{Y}(t) + \int_0^t \mathcal{H}(t-t') \xi(t') dt' \right] \quad (158)$$

だから、

$$z(t') = -h\omega^2 u \mathcal{H}(t-t') \theta(t') \theta(t-t') \quad (159)$$

とにおいて、

$$\begin{aligned}\psi(h, t) &= \int d\Gamma_0 p(\Gamma_0) \exp \{ -ihu\omega^2 [v_0 \mathcal{H}(t) + y_0(t - \omega^2 \Theta(t)) + \mathcal{Y}(t)] \} \\ &\quad \times \exp \left\{ -\frac{h^2}{2} \omega^4 u^2 \int_0^t ds \int_0^t ds' \mathcal{H}(s) \mathcal{H}(s') \Gamma(s - s') \right\}\end{aligned}\quad (160)$$

を得る。この定常状態での値 $\langle y(t) \rangle_{ss} = \lim Y(t)$ を $-l(u)$ としてカノニカル分布と定常分布は以下のようになる。

$$p_{eq} = e^{-\frac{1}{2}(v_y + u)^2 - \frac{1}{2}\omega^2 y^2} \quad (161)$$

$$p_{ss} = e^{-\frac{1}{2}v_y^2 - \frac{1}{2}\omega^2 (y+l)^2} \quad (162)$$

両方とも似たような関数形をしているので、初期分布としてここでは、

$$p_{trial} = e^{-\frac{1}{2}(v_y + \nu)^2 - \frac{1}{2}\omega^2 (y+l)^2} \quad (163)$$

を採用しよう。 $\nu = u, l = 0$ とすれば定常分布はカノニカル分布と一致し、 $\nu = 0, l = l(u)$ とすると定常分布になる。すると、

$$\begin{aligned}\ln \psi(h, t; \nu, l) &= -\frac{h^2}{2} \omega^4 u^2 \int_0^t ds \int_0^t ds' \mathcal{H}(s) \mathcal{H}(s') \Gamma(s - s') \\ &\quad -\frac{h^2}{2} \omega^4 u^2 \mathcal{H}(t)^2 - \frac{h^2}{2} \omega^2 u^2 \left(\int_0^t \chi(t) dt \right)^2 \\ &\quad -ih\omega^2 u \mathcal{Y}(t) + ih\omega^2 ul(t - \Theta(t)) + ih\omega^2 u\nu \mathcal{H}(t)\end{aligned}\quad (164)$$

となる。一方、このとき分散 $\sigma_W(t)$ は以下の式で書き換えられる。

$$\begin{aligned}\sigma_W(t) &= u^2 \omega^4 \int_0^t ds \int_0^t ds' \mathcal{H}(s) \mathcal{H}(s') \Gamma(s - s') \\ &= \int dt (-2\omega^4 u^2 \mathcal{H}(t) [H(t) + \Theta(t) - t]) \\ &= -\omega^4 u^2 \mathcal{H}(t)^2 - \omega^2 u^2 \left(\int_0^t \chi(t) dt \right)^2 + \omega^2 u^2 t^2 - 2\omega^4 u^2 \int_0^t \Theta(t') dt'\end{aligned}\quad (165)$$

また、

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{Y}}(s) &= \mathcal{L}[\mathcal{Y}(t)] \\ &= -u \frac{1}{s^2} \hat{H}(s) \hat{\Gamma}(s)\end{aligned}\quad (166)$$

なので、

$$\mathcal{Y}(t) = u \mathcal{H}(t) + u\omega^2 \int_0^t \Theta(t') dt' - \frac{1}{2} u t^2 \quad (167)$$

以上から、

$$\begin{aligned}\ln \psi(h, t; \nu, l) &= -\frac{h^2}{2} \left[\omega^2 u^2 t^2 - 2\omega^4 u^2 \int_0^t dt' \Theta(t') \right] \\ &\quad -ih \left[\omega^2 u^2 \mathcal{H}(t) + \omega^4 u^2 \int_0^t dt' \Theta(t') - \frac{1}{2} \omega^2 u^2 t^2 \right] \\ &\quad + ih\omega^2 ul(t - \omega^2 \Theta(t)) + ih\omega^2 u\nu \mathcal{H}(t)\end{aligned}\quad (168)$$

これを用いるとたとえば、Jarzynski 等式の様な平均値は

$$\langle e^{\alpha W} \rangle = \psi(-i\alpha, t; \nu = u, l = 0) \quad (169)$$

等を考えれば良い事になる。さて、この時には初期分布も含めた仕事に対する平均や分散は次のように与えられることがわかる。

$$\begin{aligned} \overline{W(t)} &= \left. \frac{\partial}{\partial h} \psi(h, t; \nu, l) \right|_{h=0} \\ &= -u^2 \omega^2 \mathcal{H}(t) - u^2 \omega^4 \int_0^t dt' \Theta(t') + \frac{1}{2} u^2 \omega^2 t^2 + u \omega^2 l (t - \omega^2 \Theta(t)) + u \omega^2 \nu \mathcal{H}(t) \end{aligned} \quad (170)$$

$$\begin{aligned} \sigma_W(t) &= \left. -\frac{\partial^2}{\partial h^2} \psi(h, t; \nu, l) \right|_{h=0} \\ &= u^2 \omega^2 t^2 - 2u^2 \omega^4 \int_0^t dt' \Theta(t') \end{aligned} \quad (171)$$

4.3 Fluctuation Theorems (FTs)

Transient FT

GLE として線形の方程式を仮定したので、確率変数 x または y もまた ξ 同様ガウス過程である。仕事 W も y に対して線形でかけているので確率変数 W もまたガウス過程になる。つまり W の確率分布 $P(W)dW$ はガウス分布の形を取ることがわかる。

従って、ノイズ ξ と初期値 Γ_0 がある分布 $p_0(\Gamma_0)$ に従っている時の時刻 $[0, T]$ の間になされる仕事 $W = W(T)$ の分布は

$$P_T(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_W}} e^{-\frac{(W-\overline{W})^2}{2\sigma_W^2}} \quad (172)$$

となる。この分布関数形から TFT は

$$\ln \frac{P_T(+W)}{P_T(-W)} = 2 \frac{W\overline{W}}{\sigma_W^2} \quad (173)$$

となる。Transient Fluctuation Theorem (TFT) では、その初期分布はカノニカル分布であることが制限されているので、 $\psi(h, t; u, 0)$ を用いて平均値と分散を計算すればいい。この初期分布がカノニカル分布の場合での統計量に対して、C の上付添え字をつけると、公式 (170)(171) より、

$$\overline{W}^C = -u^2 \omega^4 \int_0^T dt' \Theta(t') + \frac{1}{2} u^2 \omega^2 T^2 \quad (174)$$

$$\sigma_W^C = -2u^2 \omega^4 \int_0^T dt' \Theta(t') + u^2 \omega^2 T^2 \quad (175)$$

以上より、任意の時刻 T に対して

$$\ln \frac{P_T^C(+W)}{P_T^C(-W)} = +W \quad (176)$$

が成立する。 $(k_B T = 1$ と規格化している。)

Steady state FT

もとの揺らぎの定理 [2, 3] での Steady State Fluctuation Theorem (SSFT) は、TFT が $T \rightarrow \infty$ で成立するのに重要であった初期状態の様子を忘れて、別の定常状態に達しても揺らぎの定理の形の関係式が成立するだろうというものだった。ここでは、初めから初期分布を定常分布にとって、SSFT が成立するには $T \rightarrow \infty$ が必須であり、どうに漸近するのかをみてみよう。この時、 $\psi(h, t; 0, l(u))$ を使う。ただし $l(u) < \infty$ は仮定している。この初期分布の意味で、上付添え字を S として書く。

$$\overline{W}^S = -u^2 \omega^2 \mathcal{H}(T) - u^2 \omega^4 \int_0^T dt' \Theta(t') + \frac{1}{2} u^2 \omega^2 T^2 + u \omega^2 l(T - \omega^2 \Theta(T)) \quad (177)$$

$$\sigma_W^S = -2u^2 \omega^4 \int_0^T dt' \Theta(t') + u^2 \omega^2 T^2 \quad (178)$$

つまり、

$$\ln \frac{P_T^S(+W)}{P_T^S(-W)} = 2W \frac{-u^2 \omega^2 \mathcal{H}(T) - u^2 \omega^4 \int_0^T dt' \Theta(t') + \frac{1}{2} u^2 \omega^2 T^2 + u \omega^2 l(T - \omega^2 \Theta(T))}{-2u^2 \omega^4 \int_0^T dt' \Theta(t') + u^2 \omega^2 T^2} \quad (179)$$

ここで $T \rightarrow \infty$ において、

$$\mathcal{H}(T) \rightarrow \frac{1}{\omega^2} \quad (180)$$

$$\Theta(T) \rightarrow \frac{T}{\omega^2} + \mathcal{O}(1) \quad (181)$$

$$\int_0^T dt \Theta(t) \rightarrow \frac{T^2}{2\omega^2} + \mathcal{O}(T) \quad (182)$$

なので、

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \ln \frac{P_T^S(+W)}{P_T^S(-W)} = W \quad (183)$$

特に、時間平均での単位時間あたりの仕事 w でみると²、

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \ln \frac{p_T^S(+w)}{p_T^S(-w)} = w \quad (184)$$

ともかける。

²平均の仕事 $\langle W(t) \rangle$ または $\overline{W}(t)$ は時刻無限大で $\mathcal{O}(t^1)$ になっている。

Detailed FT

Detailed Fluctuation Theorem(DFT) は以下の形の等式のことを指す [51]。

$$\frac{P(\Gamma_f, W|\Gamma_i)}{\hat{P}(\hat{\Gamma}_i, -W|\hat{\Gamma}_f)} = e^{\beta\Delta Q} \quad (185)$$

ここで \cdot は2章と同じ時間の変換であり、 $\Gamma_{0,1}$ は位置と運動量をあわせて書いた位相空間上の点である。これを調べるにはある時刻 t における $y(t) = y, v(t) = v, W(t) = W$ となる確率 $P(y, v, W, t)$ を求める事が必要である。この特性関数 $\psi(f, g, h, t)$ を計算できる。

$$\begin{aligned} \psi(f, g, h, t) = & \int d\Gamma p_0(\Gamma) \\ & \times e^{if[v_0 H(t) + y_0 \chi(t) + Y(t)]} \\ & \times e^{ig[v_0 h(t) - \omega^2 y_0 H(t) + \dot{Y}(t)]} \\ & \times e^{-ih\omega^2 u[v_0 \mathcal{H}(t) + y_0 \int_0^t \chi dt + \mathcal{Y}(t)]} \\ & \times e^{-\frac{1}{2} \int_0^t ds \int_0^t ds' F(s) \Gamma(s-s') F(s')} \end{aligned} \quad (186)$$

このまま先と同じように計算を進めることも出来るが、煩雑になるので止める。DFTの成立自体は次の節の経路確率関係式からも直ちにわかる。

経路確率関係式

運動方程式の制約からノイズと自由度 x の間の確率に次の等式が成立する [28]。

$$\mathcal{D}\xi P(\xi(\cdot)) = \mathcal{D}x P(x(\cdot)) \quad (187)$$

この内、 $P(\xi(\cdot))$ の関数形はノイズの定義からわかっている。ただし、 $P(\xi(\cdot))$ や $P(x(\cdot))$ は $\xi(t), 0 \leq t \leq T, x(t), 0 \leq t \leq T$ の定義域内だけを問題しているのであって $-\infty < t < \infty$ ではない。

$$\int_{\mathbf{R} \setminus [0, T]} \mathcal{D}\xi \int \mathcal{D}z e^{i \int dt z(t) \xi(t)} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int dt \int dt' z(t) \Gamma(t-t') z(t') \right\} \quad (188)$$

この特性関数部分は $z(t) = 0, (t \in \mathbf{R} \setminus [0, T])$ とできるので、

$$\exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^T dt \int_0^T dt' z(t) \Gamma(t-t') z(t') \right\} \quad (189)$$

を考えればいいだろう。ただし記憶関数を偶関数拡張している。

$$\Gamma(-t) = \Gamma(t) \quad (190)$$

よってこの定義域での Γ の逆関数 G を

$$\int_0^T dt' G(t, t') \Gamma(t' - t'') = \delta(t - t'') \quad (191)$$

で定義しよう。関数 G は $G(t, t') = G(t', t) = G(T - t, T - t')$ という性質をもつ。よって

$$P(\xi(\cdot)) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int dt \int dt' G(t, t') \xi(t) \xi(t') \right\} \quad (192)$$

になる。Jacobian については

$$J = J[x] = \det \frac{\delta \xi(t)}{\delta x(s)} \quad (193)$$

としておく。

逆軌道に対する議論をしておく。経路確率関係式は、ある経路をコロイド粒子が進む確率と、その逆軌道を逆操作のもので進む確率の比を問題にする。ここで逆軌道を与える時間のパリティ変換の演算子をもう一度別記号で定義しよう。

$$\mathcal{R}f(x(t), \dot{x}(t)) = f(x(T - t), -\dot{x}(T - t)) \quad (194)$$

注意として反転演算子は時間微分の演算子と可換になっている。

$$\mathcal{R} \frac{d}{dt} = \frac{d}{dt} \mathcal{R} \quad (195)$$

また一般に仕事に関係する外部パラメータ $\lambda(t)$ もこの \mathcal{R} によって

$$\mathcal{R}\lambda(t) = \lambda(T - t) \quad (196)$$

とする。

さて、それでは $P(x(\cdot))$ を評価しよう。この時、

$$\begin{aligned} & P(x(\cdot)) \\ &= J[x] \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \left[\ddot{x}(t) + \int_0^t \Gamma(t-s) \dot{x}(s) ds + \frac{\partial U}{\partial x}(x(t), \lambda(t)) \right] \right. \\ & \quad \times \left. \left[\ddot{x}(t') + \int_0^{t'} \Gamma(t'-s') \dot{x}(s') ds' + \frac{\partial U}{\partial x}(x(t'), \lambda(t')) \right] \right\} \\ &= J[x] \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \int_0^t \Gamma(t-s) \dot{x}(s) ds \int_0^{t'} \Gamma(t'-s') \dot{x}(s') ds' \right\} \\ & \quad \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \left[\ddot{x}(t) + \frac{\partial U}{\partial x}(x(t), \lambda(t)) \right] \right. \\ & \quad \times \left. \left[\ddot{x}(t') + \frac{\partial U}{\partial x}(x(t'), \lambda(t')) \right] \right\} \\ & \quad \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \left[\int_0^t \Gamma(t-s) \dot{x}(s) ds - \int_t^T \Gamma(t-s) \dot{x}(s) ds \right] \right. \\ & \quad \times \left. \left[\ddot{x}(t') + \frac{\partial U}{\partial x}(x(t'), \lambda(t')) \right] \right\} \\ & \quad \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \left[\int_0^{t'} \Gamma(t'-s') \dot{x}(s') ds' - \int_{t'}^T \Gamma(t'-s') \dot{x}(s') ds' \right] \right. \\ & \quad \times \left. \left[\ddot{x}(t) + \frac{\partial U}{\partial x}(x(t), \lambda(t)) \right] \right\} \end{aligned} \quad (197)$$

ここで次の3つの等式に注意する。1つ目はデルタ関数を使って

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \int_0^T \Gamma(t-s) \dot{x}(s) ds \left[\ddot{x}(t') + \frac{\partial U}{\partial x}(t') \right] \\
 &= -\frac{1}{2} \int_0^T dt' \int_0^T ds \delta(t' - s) \dot{x}(s) \left[\ddot{x}(t') + \frac{\partial U}{\partial x}(t') \right] \\
 &= -\frac{1}{2} \int_0^T dt \dot{x}(t) \left[\ddot{x}(t) \frac{\partial U}{\partial x}(t) \right]
 \end{aligned} \tag{198}$$

である。2つ目は $t \rightarrow T-t$ の変数変換を行って

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \int_t^T \Gamma(t-s) \dot{x}(s) ds \left[\ddot{x}(t') + \frac{\partial U}{\partial x}(t') \right] \\
 &= -\frac{1}{2} \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \int_{T-t}^T \Gamma(T-t-s) \dot{x}(s) ds \left[\ddot{x}(T-t') + \frac{\partial U}{\partial x}(T-t') \right] \\
 &= -\frac{1}{2} \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \int_0^t \Gamma(t-s) \dot{x}(T-s) ds \left[\ddot{x}(T-t') + \frac{\partial U}{\partial x}(T-t') \right] \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \int_0^t \Gamma(t-s) \mathcal{R}[\dot{x}(s)] ds \mathcal{R} \left[\ddot{x}(t') + \frac{\partial U}{\partial x}(t') \right]
 \end{aligned} \tag{199}$$

である。3つ目は公式

$$\begin{aligned}
 & \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \left[\int_0^t \Gamma(t-s) \dot{x}(s) ds + \int_t^T \Gamma(t-s) \dot{x}(s) ds \right] \\
 & \times \left[\int_0^{t'} \Gamma(t'-s') \dot{x}(s') ds' - \int_{t'}^T \Gamma(t'-s') \dot{x}(s') ds' \right] = 0
 \end{aligned} \tag{200}$$

を使って、

$$\begin{aligned}
 & \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \int_0^t \Gamma(t-s) \dot{x}(s) ds \int_0^{t'} \Gamma(t'-s') \dot{x}(s') ds' \\
 &= \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \int_t^T \Gamma(t-s) \dot{x}(s) ds \int_{t'}^T \Gamma(t'-s') \dot{x}(s') ds' \\
 &= \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \int_0^t \Gamma(t-s) \mathcal{R}[\dot{x}(s)] ds \int_0^{t'} \Gamma(t'-s') \mathcal{R}[\dot{x}(s')] ds'
 \end{aligned} \tag{201}$$

である。以上3つの式変形によって式(197)は、

$$\begin{aligned}
 & P(x(\cdot)) \\
 &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^T dt \int_0^T dt' G(t, t') \left[\mathcal{R} \ddot{x}(t) + \int_0^t \Gamma(t-s) \mathcal{R} \dot{x}(s) ds + \mathcal{R} \frac{\partial U}{\partial x}(x(t), \lambda(t)) \right] \right. \\
 & \quad \times \left. \left[\mathcal{R} \ddot{x}(t') + \int_0^{t'} \Gamma(t'-s') \mathcal{R} \dot{x}(s') ds' + \mathcal{R} \frac{\partial U}{\partial x}(x(t'), \lambda(t')) \right] \right\} \\
 & \quad \times J[x] \exp \left\{ -\int_0^T dt \dot{x}(t) \left[\ddot{x}(t) + \frac{\partial U}{\partial x}(x(t), \lambda(t)) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

$$= P_R(\mathcal{R}x(\cdot))e^{-(\Delta H - \Delta W)} \frac{J[x]}{J_R[\mathcal{R}x]} \quad (202)$$

となる。ただし

$$H(t) = \frac{1}{2}\dot{x}(t)^2 + U(x(t), \lambda(t)) \quad (203)$$

であり、仕事の定義は

$$\Delta W = \int_0^T dt \dot{\lambda}(t) \frac{\partial U}{\partial \lambda}(x(t), \lambda(t)) \quad (204)$$

である。順軌道 (Forward Process) と逆軌道 (Reversed Process) の比の形で書くと

$$\frac{P_F(x(\cdot)|\Gamma_i)}{P_R(x(\cdot)|\Gamma_f)} = e^{-(\Delta H - \Delta W)} \frac{J_F[x]}{J_R[\mathcal{R}x]} \quad (205)$$

となる。もし非保存力 $f(t)$ が働いている場合には、それも外部パラメータと考えて仕事の定義の中に入れることにより同じ形式が得られる。順軌道は次の関係を満たすある Realization $x(t), \xi(t)$ のこと。適当な初期条件と

$$\ddot{x}(t) + \int_0^t \Gamma(t-s)\dot{x}(s)ds + \frac{\partial U}{\partial x}(x(t), \lambda(t)) = \xi(t) \quad (206)$$

を満たす。逆軌道の定義は

$$\mathcal{R}[\ddot{x}(t)] + \int_0^t \Gamma(t-s)\mathcal{R}[\dot{x}(s)]ds + \frac{\partial U}{\partial x}(\mathcal{R}[x(t)], \lambda(T-t)) = \xi'(t) \quad (207)$$

を満たす Realization $\mathcal{R}x(t) = x(T-t), \xi'(t)$ の事。ただし ξ と ξ' は同じ有色ガウシアンノイズの雑音である。

Jacobian の例として例えば、白色ガウシアンノイズの Overdamped-Langevin 方程式の場合には Fokker-Planck 方程式を解くことによってわかっていて、

$$\ln J[x] = \frac{1}{2\gamma} \int_0^T dt \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}(x(t), \lambda(t)) \left(= - \int dt \ln \frac{\delta x(t+0)}{\delta \xi(t)} \right) \quad (208)$$

となる。よって、このときには $J_F[x]/J_R[\mathcal{R}x] = 1$ になる。

しかし非マルコフ型の場合、この手のことはよくわからない。特殊な場合として

$$U(x, \lambda) = \frac{1}{2}k(x - \lambda(t))^2 \quad (209)$$

の形の場合には GLE を ξ で汎関数微分して

$$\frac{d^2}{dt^2} \frac{\delta x(t)}{\delta \xi(s)} + \int_0^t \Gamma(t-t') \frac{d}{dt'} \frac{\delta x(t')}{\delta \xi(s)} dt' + k \frac{\delta x(t)}{\delta \xi(s)} = \delta(t-s) \quad (210)$$

となる事がわかる (λ は外界から与えられるので $\delta\lambda/\delta\xi = 0$) のでこの場合に限り、 $\lambda(t)$ が消えて同じ微分方程式になるから

$$\frac{J_F[x]}{J_R[\mathcal{R}x]} = 1 \quad \text{但し } U(x, \lambda) = \frac{1}{2}k(x - \lambda(t))^2 \quad (211)$$

となる事がわかり、マルコフ型で言われている経路確率関係式

$$\frac{P_F(x(\cdot)|\Gamma_i)}{P_R(x(\cdot)|\Gamma_f)} = e^{-(\Delta H - \Delta W)} \quad (212)$$

が得られる。もちろん調和ポテンシャルの平行移動 $\lambda(t) = ut$ もこれに含まれる。中間の経路について積分を行えば DFT と等価である。

また $\Gamma_i = (x_i, v_i)$ や $\Gamma_f = (x_f, v_f)$ がそれぞれの初期状態でカノニカル分布していたとすると、順軌道、逆軌道の初期値の分布は

$$p_i(\Gamma) = e^{\beta(F_i - H(\Gamma, \lambda(0)))} \quad (213)$$

$$p_f(\Gamma) = e^{\beta(F_f - H(\Gamma, \lambda(T)))} \quad (214)$$

として経路に依存する物理量 $\mathcal{F}[x]$ の期待値には

$$\overline{\mathcal{F}[x]e^{\Delta F - \Delta W^F}} = \overline{\mathcal{F}_R[\mathcal{R}x]}^R \quad (215)$$

という関係が成立することがわかる。ここで ΔF とは $F_f - F_i$ である。

4.4 幾つかの過程での例

Ornstein-Uhlenbeck 型記憶関数の場合

今、ノイズの相関関数として

$$\Gamma(t) = \frac{\gamma}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (216)$$

を採用しよう。この時

$$\hat{\Gamma}(s) = \frac{\gamma}{\tau s + 1} \quad (217)$$

この時、GLE のグリーン関数 $H(t)$ は

$$\hat{H}(s) = \frac{s + a}{s^3 + as^2 + bs + c_0} \quad (218)$$

と三次式の形になる。逆 Laplace のためには三次方程式の根が必要になる。ちなみに、

$$a = \frac{1}{\tau} \quad (219)$$

$$b = \omega^2 + \frac{\gamma}{\tau} \quad (220)$$

$$c_0 = \frac{\omega^2}{\tau} \quad (221)$$

である。3 次方程式の根の性質は判別式

$$Q = -\frac{a^2b^2}{108} + \frac{b^3}{27} + \frac{a^3c_0}{27} - \frac{abc_0}{6} + \frac{c_0^2}{4} \quad (222)$$

の符号から分かる。 $Q > 0$ では 1 つの実根と 2 つの複素根。 $Q < 0$ では 3 つの実根。 $Q = 0$ では重根がある。

ここでは簡単のため、 $Q > 0$ の場合だけを考えることにする。これは

$$\frac{\tau\omega^2}{\gamma} > \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (223)$$

であれば十分である（必要でない）。この時、3つの根は

$$A + B - \frac{a}{3} \quad (224)$$

$$-\frac{A+B}{2} - \frac{a}{3} + i\frac{\sqrt{3}}{2}(A-B) \quad (225)$$

$$-\frac{A+B}{2} - \frac{a}{3} - i\frac{\sqrt{3}}{2}(A-B) \quad (226)$$

がある。ただし

$$A = \left(-\frac{a^3}{27} + \frac{ab}{6} - \frac{c_0}{2} + \sqrt{Q} \right)^{1/3} \quad (227)$$

$$B = \left(-\frac{a^3}{27} + \frac{ab}{6} - \frac{c_0}{2} - \sqrt{Q} \right)^{1/3} \quad (228)$$

である。このほかに、

$$p = -A - B + \frac{a}{3} \quad (229)$$

$$q = \frac{A+B}{2} + \frac{a}{3} \quad (230)$$

$$\lambda = \frac{\sqrt{3}}{2}(A-B) \quad (231)$$

$$d = \frac{a(2q-p) - q^2 - \lambda^2}{a-p} = q + \frac{aq - q^2 - \lambda^2}{a-p} \quad (232)$$

$$c_1 = \frac{1}{2q-p-d} = \frac{a-p}{q^2 + \lambda^2 - p(2q-p)} \quad (233)$$

$$c_2 = -\frac{c_1}{\lambda} \sqrt{(d-q)^2 + \lambda^2} \quad (234)$$

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + (d-q)^2}} \quad (235)$$

$$\cos \alpha = \frac{d-q}{\sqrt{\lambda^2 + (d-q)^2}} \quad (236)$$

を定義しておくと、

$$H(t) = c_1 e^{-pt} + c_2 e^{-qt} \sin(\lambda t + \alpha) \quad (237)$$

が得られる。漸近形としては

$$H(t) = t - \frac{1}{6}(\omega^2 + \frac{\gamma}{\tau})t^3 + O(t^4) \quad (238)$$

また、時間無限大の極限を考えると、

$$\langle y(t) \rangle \rightarrow -\frac{u\gamma}{m\omega^2} = -l(u) \quad (239)$$

$$\langle \dot{y}(t) \rangle \rightarrow 0 \quad (240)$$

$$\sigma_y(\infty) = \frac{k_B T}{m\omega^2} \quad (241)$$

$$\sigma_{\dot{y}}(\infty) = \frac{k_B T}{m} \quad (242)$$

$$\langle W(t) \rangle \rightarrow um\omega^2 t + \mathcal{O}(1) \quad (243)$$

$$\sigma_W(\infty) = 2um\omega^2 t + \mathcal{O}(1) \quad (244)$$

となっていることがわかる [52, 53]。グリーン関数 $H(t)$ や、その不定積分の関数の振る舞いは図 2 に示す。また公式 (170)、(171) より直接、平均の仕事と分散を計算して TFT や SSFT の性質を調べたのが図 3 と 4 である。aveW (C) はカノニカル分布を初期分布とした時の仕事の平均値 \bar{W}^C であり、aveW(S) は定常分布を初期分布とした時の仕事の平均値 \bar{W}^S であり、sigW はその分散値 $\sigma_{\bar{W}}$ である。横軸は時間になっている。また、図 4 は縦軸に仕事分布関数の比 $\ln[P(+W)/P(-W)]/W = 2\bar{W}/\sigma_{\bar{W}}$ を取り、横軸は時間に行している。

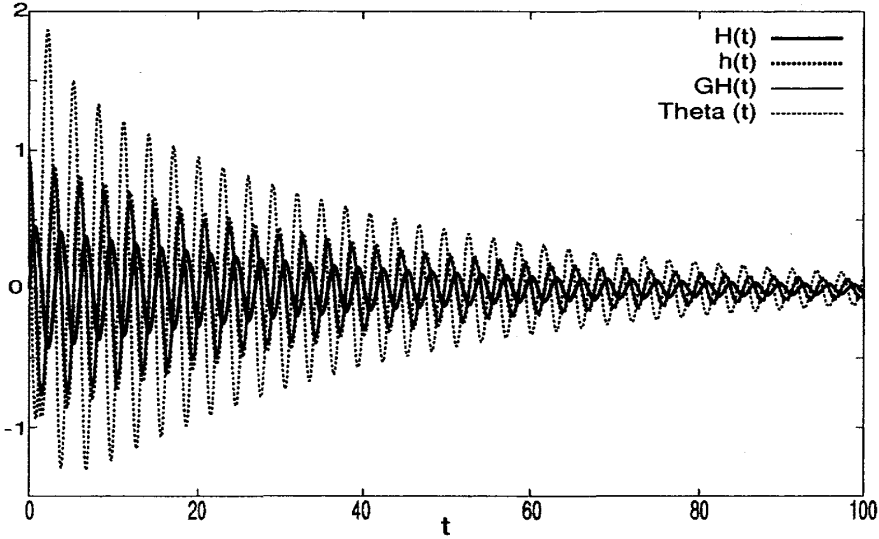


図 2: グリーン関数 H と種々の関数。ただし、時間無限大で残る成分は引いてある。パラメータは $m = 1, \gamma = 1, \omega = 2.0, \tau = 2.0$ とした。ここで、 $H(t)$ は本文中と同じ、グリーン関数の意味であり、 $h(t)$ はその時間微分した関数にあたる。また、 $GH(t)$ は $\mathcal{H}(t)$ のことで $\Theta(t) = \Theta(t)$ を表している。

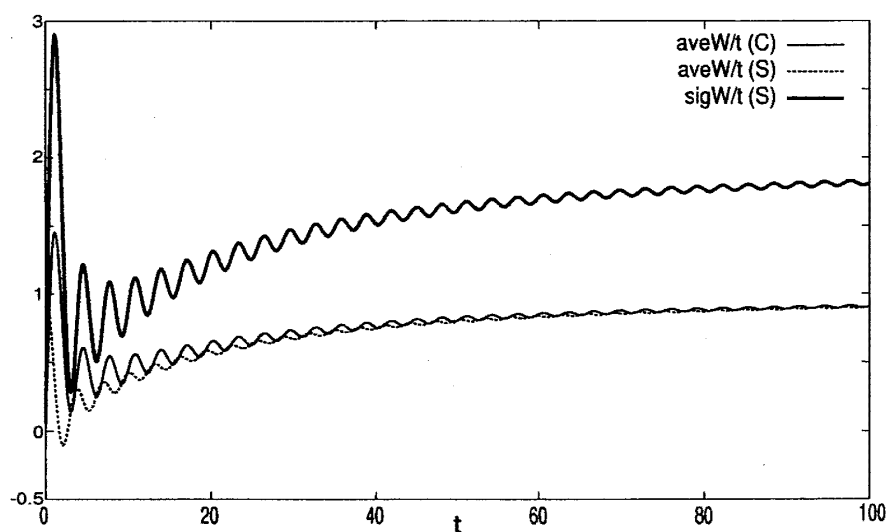


図 3: Ornstein-Uhlenbeck 型の場合の仕事率の変化の例。パラメータは $m = 1, k_B T = 1, \gamma = 1, u = 1, \omega = 2.0, \tau = 10.0$ とした。それぞれの値は理論式から計算。乱数を使ったダイナミクスのシュミレーションではない。aveW (C,S) は初期分布をカノニカル分布にした場合と、定常分布にした場合の為された仕事の平均値である。また sigW はその分散を表す。

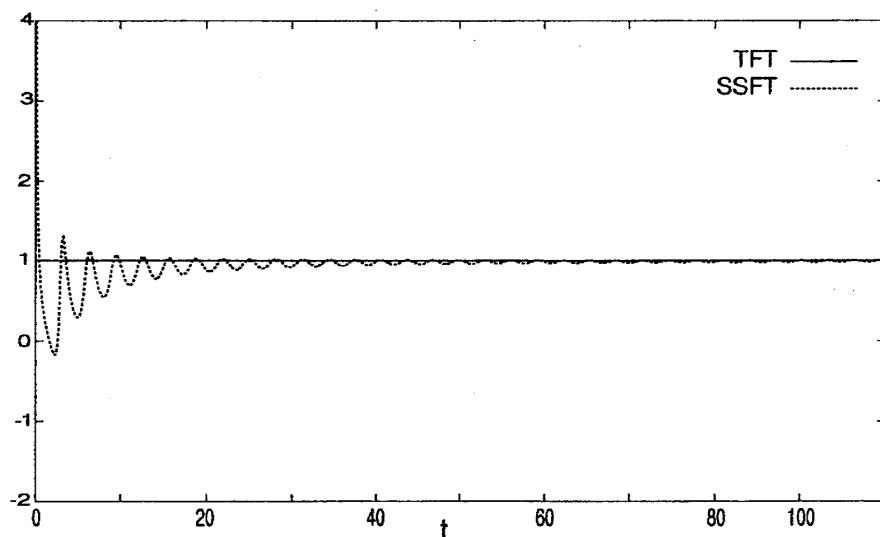


図 4: Ornstein-Uhlenbeck 型の場合の TFT と、SSFT の漸近の様子。パラメータは $m = 1, k_B T = 1, \gamma = 1, u = 1, \omega = 2.0, \tau = 10.0$ とした。縦軸は $\ln[P(+W)/P(-W)]/W$ 、横軸時間で、1 の値を取ると揺らぎの定理が成立していることを表す。

マルコフ極限

得られた結果をマルコフ極限をとって、白色ガウシアンノイズでもうちょっと詳しく計算してみよう。

$$\tau \rightarrow +0 \quad (245)$$

の極限を考える事になる。Langevin 方程式は

$$m\ddot{y} + \gamma\dot{y} + m\omega^2 y = -\gamma u + \xi(t) \quad (246)$$

この時には $\omega = 1$ として

$$H(t) = e^{-\frac{\gamma}{2}t} \frac{e^{\frac{\sqrt{\gamma^2-4}}{2}t} - e^{-\frac{\sqrt{\gamma^2-4}}{2}t}}{\sqrt{\gamma^2-4}} \quad (247)$$

だから、

$$\begin{aligned} y(t) = & v_0 \frac{e^{-\frac{\gamma}{2}t}}{\delta} \sinh \delta t + y_0 \frac{e^{-\frac{\gamma}{2}t}}{\delta} \left(\delta \cosh \delta t + \frac{\gamma}{2} \sinh \delta t \right) \\ & - u\gamma \left(1 - \frac{e^{-\frac{\gamma}{2}t}}{\delta} \left(\delta \cosh \delta t + \frac{\gamma}{2} \sinh \delta t \right) \right) \\ & + \int_0^t dt' H(t-t') \xi(t') \end{aligned} \quad (248)$$

ただし、

$$\delta = \frac{\sqrt{\gamma^2-4}}{2} \quad (249)$$

ここから種々の量を直接計算する。たとえば $v_0 = y_0 = 0$ の場合について、

$$\langle W(t) \rangle = \gamma u^2 t - \gamma^2 u^2 + \gamma u^2 e^{-\gamma t} \left(\gamma \cosh \delta t + \frac{\gamma^2-2}{2\delta} \sinh \delta t \right) \quad (250)$$

$$\begin{aligned} \sigma_W(t) = & 2\gamma u^2 \int_0^t \mathcal{H}(t)^2 dt \\ = & 2\gamma u^2 t + u^2(1 - e^{-\gamma t}) - \frac{13}{4} \gamma^2 u^2 + \frac{\gamma^4 u^2}{4(\gamma^2-4)} - \frac{\gamma^2 u^2}{\gamma^2-4} (1 - e^{-\gamma t}) \\ & + 4\gamma^2 u^2 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cosh \delta t - \frac{\gamma^2-3}{\gamma^2-4} \gamma^2 u^2 e^{-\gamma t} \cosh 2\delta t \\ & + \frac{2\gamma u^2}{\delta} (\gamma^2-2) e^{-\frac{\gamma}{2}t} \sinh \delta t - \frac{\gamma u^2}{2\delta} (\gamma^2-1) e^{-\gamma t} \sinh 2\delta t \end{aligned} \quad (251)$$

が得られる。一方、一般的に導出された \overline{W} と $\sigma_{\overline{W}}$ とを比較してみよう。

$$\mathcal{H}(t) = 1 - \frac{e^{-\frac{\gamma}{2}t}}{\delta} \left(\delta \cosh \delta t + \frac{\gamma}{2} \sinh \delta t \right) \quad (252)$$

$$\Theta(t) = t - \gamma + e^{-\frac{\gamma}{2}t} \left(\gamma \cosh \delta t + \frac{\gamma^2-2}{2\delta} \sinh \delta t \right) \quad (253)$$

$$\begin{aligned} \int_0^t \Theta(t') dt' = & \frac{1}{2} t^2 - \gamma t + \gamma^2 - 1 \\ & - (\gamma^2-1) e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cosh \delta t - \frac{\gamma(\gamma^2-3)}{2\delta} e^{-\frac{\gamma}{2}t} \sinh \delta t \end{aligned} \quad (254)$$

これらの結果を使うと、

$$\begin{aligned}\bar{W}_{\nu,l}(t) = & -u(u-\nu) \left[1 - \frac{e^{-\frac{\gamma}{2}t}}{\delta} \left(\delta \cosh \delta t + \frac{\gamma}{2} \sinh \delta t \right) \right] \\ & + ul \left[\gamma - e^{-\frac{\gamma}{2}t} \left(\gamma \cosh \delta t + \frac{\gamma^2 - 2}{2\delta} \sinh \delta t \right) \right] \\ & + \frac{1}{2} \sigma_{\bar{W}}(t)\end{aligned}\quad (255)$$

$$\begin{aligned}\sigma_{\bar{W}}(t) = & 2\gamma u^2 t - (\gamma^2 - 1)u^2 \\ & + u^2(\gamma^2 - 1)e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cosh \delta t + \frac{\gamma u^2}{2\delta}(\gamma^2 - 3)e^{-\frac{\gamma}{2}t} \sinh \delta t\end{aligned}\quad (256)$$

である。たとえば非平衡定常状態として $\nu = 0, l = u\gamma$ を代入すると $\bar{W}_{\nu,l}(t) = \bar{W}^S(t)$ は計算すると、

$$\bar{W}^S(t)/t = \gamma u^2 \quad (257)$$

となる事が直接わかる。

以上、平均の仕事と分散を計算して TFT や SSFT の性質を調べたのが図 5 と 6 である。aveW (C) はカノニカル分布を初期分布とした時の仕事の平均値 \bar{W}^C であり、aveW(S) は定常分布を初期分布とした時の仕事の平均値 \bar{W}^S であり、sigW はその分散値 $\sigma_{\bar{W}}$ である。横軸は時間になっている。また、図 6 は縦軸に仕事分布関数の比 $\ln[P(+W)/P(-W)]/W = 2\bar{W}/\sigma_{\bar{W}}$ を取り、横軸は時間にしてある。

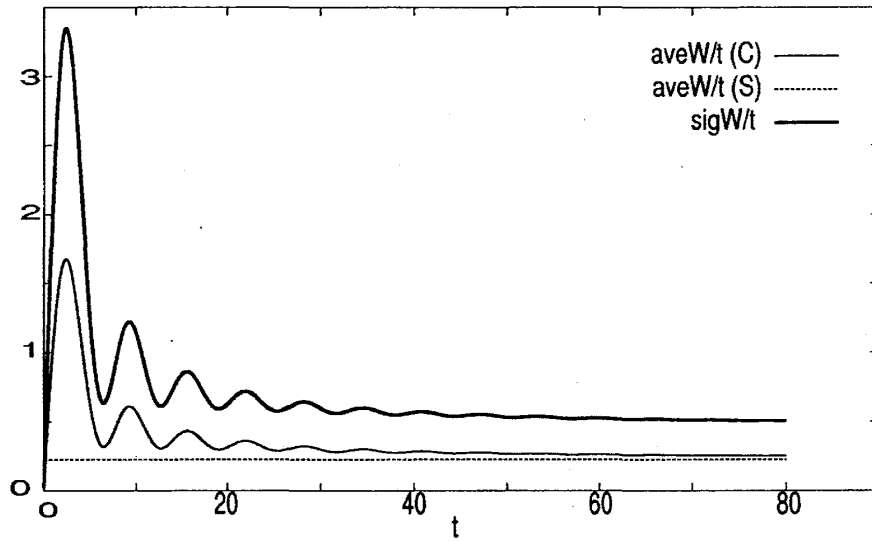


図 5: 白色ノイズのマルコフ極限の場合での仕事率の変化の例。パラメータは $m = 1, k_B T = 1, \omega = 1, u = 1.5, \gamma = 0.1$ とした。それぞれでの仕事と仕事の分散の理論式を使って計算した。

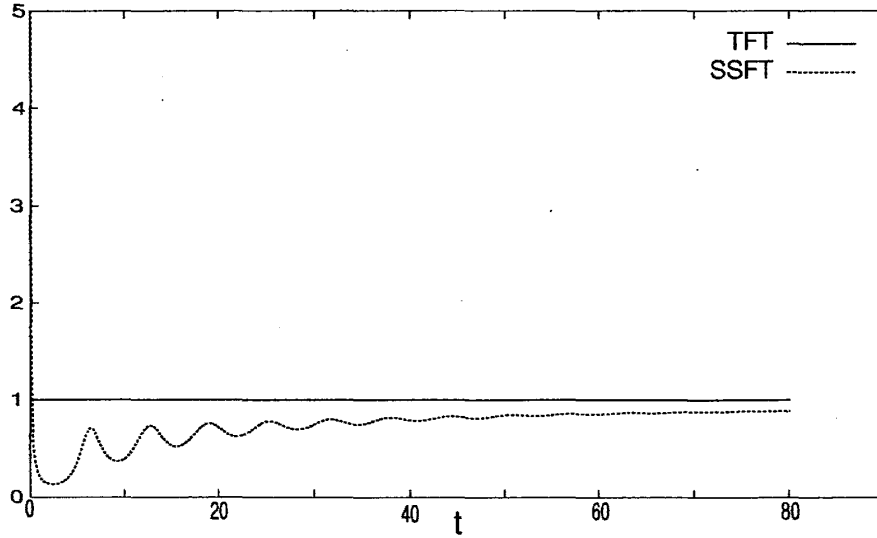


図 6: 白色ノイズのマルコフ極限の場合での TFT と、SSFT の漸近の様子。縦軸は $\ln[P(+W)/P(-W)]/W$ 、横軸時間で、1 の値をとるとそれが成立している事を示す。パラメータは $m = 1, k_B T = 1, \omega = 1, u = 1.5, \gamma = 0.1$ とした。

4.5 考察

経路確率関係式と初期状態について

時刻 $t = 0$ を初期とする慣性のある Generalized-Langevin 方程式

$$m\ddot{x} + \int_0^t ds \Gamma(t-s)\dot{x}(s) + \frac{\partial U}{\partial x}(x, \lambda) = \xi(t) \quad (258)$$

について、TFT や Jarzynski 等式などが成立するかを調べた。一般的な経路積分の結果、ポテンシャルが線形で尚かつ、

$$U(x, \lambda) = \frac{1}{2}k(x - \lambda(t))^2 \quad (259)$$

の場合には、経路確率関係式

$$\frac{P_F(x(\cdot)|\Gamma_i)}{P_R(x(\cdot)|\Gamma_f)} = e^{-(\Delta H - \Delta W)} \quad (260)$$

を得る事ができた³。ここではカノニカル分布まわりの TFT や Crooks の揺らぎの定理式などに焦点を当てたが、非平衡定常状態まわりで成立する、Hatano-Sasa 等式や Speck-Seifert 等式については何も言えていない。これは、今の非マルコフの Langevin 方程式に対して $\phi(x, t)$ の変化とダイナミクスの関係 (24) のようなものが必要になってくるため容易でないと思われる。

この時、必要な逆軌道というものはマルコフ型の場合と全く同じものでよく、

$$\mathcal{R}x(t) = x(T-t) \quad (261)$$

$$\mathcal{R}\lambda(t) = \lambda(T-t) \quad (262)$$

³appendix D で非線形な場合を含めもう少し一般の場合を考察している

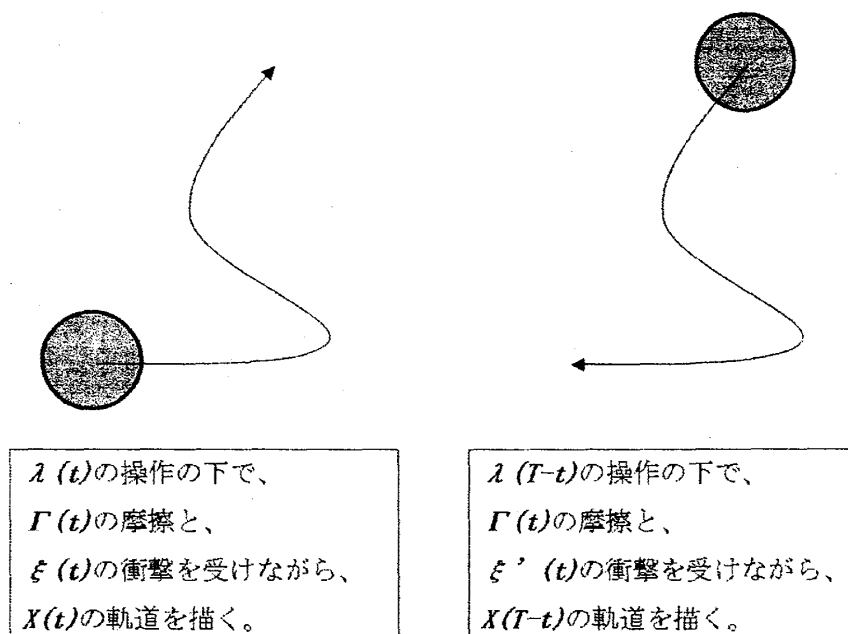


図 7: 経路確率関係式の比較すべき粒子経路の例

だけ考えればいい(もちろん $\xi \rightarrow \xi'$)(図 7)。そうして $\Gamma(t)$ は何もしなくて良かった。

特に、

$$U(x) = \frac{1}{2}k(x - ut)^2 \quad (263)$$

の場合に直接運動方程式を解いて調べた結果、TFT と SSFT は成立する事がわかった。つまり、ガウス分布の性質から仕事の平均値と分散が 1 : 2 になる必要があるが、特に TFT 成立のためには初期分布が非常に大切で、初期分布を何らかの正規分布とすると、それはカノニカル分布でなければならない。この時、初期値の分散 $\overline{v_0^2} = k_B T / m$, $\overline{x_0^2} = k_B T / k$ によって、式 (170) は上手くキャンセルを見た。

初期分布を到達する非平衡定常状態に予めセットした時にはマルコフ的な運動の場合には、仕事の平均値はいつも一定値になる。つまり初めから定常な仕事になっている。しかし、非マルコフの場合には仕事の平均値が一定とならない。時間をかけて定常状態になった時には実質的に記憶関数の部分が、

$$\int_0^t ds \Gamma(t-s) \dot{x}(s) \sim \int_{-\infty}^t ds \Gamma(t-s) \dot{x}(s) \quad (264)$$

になっていると見れる。つまり、 $t=0$ で非平衡定常分布にあったとしても、この場合には記憶関数が上手く機能していないので、シュミレーションで振動項が発生したのだろう。ただし、 $\overline{W^S}(t)/t$ の初期時刻の頃には数値誤差が大きい(桁落ち)。理論的には $t=0$ で

$$\left. \frac{\overline{W^S}(t)}{t} \right)_{t=0} = u^2 \gamma^2 \quad (265)$$

になることを注意しておく。

ここで示した経路確率関係式における重要な制約は、線形である事他に、仕事なら仕事、エントロピーならエントロピーを、そして \mathcal{F} を、時刻 $t = 0$ から測っている点である。途中の時刻から計測した時のことは証明の過程からはよくわからない。これについては次の節でもう少し解析する。

Jarzynski 等式について

これまで見たように、時刻 $t = 0$ から記憶が始まる Langevin 系での経路確率関係式成立には時刻 $t = 0$ からの観測が必要であった。これについて一般の \mathcal{F} に対する平均ではなく、Jarzynski 等式の場合に少し考え直してみる。

この時、平均を取られる量は $\exp \beta(\Delta F - \Delta W)$ である。 ΔF は確率変数でなく、ただの値なので、平均操作からはすり抜ける。従って、見るべき量は ΔW である。

$$\Delta W = \int_0^T dt \frac{\partial U}{\partial \lambda} \dot{\lambda} \quad (266)$$

外部コントロールパラメータ $\lambda(t)$ の変化に対して仕事になされるので、もし、ある適当な時間 t_m ($0 < t_m < T$) から仕事が始まる場合、言い換えると $\dot{\lambda} = 0$ ($0 < t < t_m$) の場合には、平均される物理量 $\exp(-\beta\Delta W)$ は時刻 $t_m < t < T$ の間で平均操作が行われれば良いように見える。外部操作のない第二種揺動散逸定理を満たす Generalized-Langevin 方程式

$$m\ddot{x} + \int_0^t ds \Gamma(t-s) \dot{x}(s) + \frac{\partial U}{\partial x}(x) = \xi(t) \quad (267)$$

について、時刻 $t = 0$ で粒子の分布が熱平衡分布を持っていたとする。このとき、 $t > 0$ においても、粒子 $(x(t), v(t))$ の分布は、熱平衡分布に等しいことに注目しよう。これは白色ガウシアンノイズの場合には、Fokker-Planck 方程式を固有関数展開することで容易に示すことができる。また $0 < t < t_m$ の間での詳細釣り合い式を用いても示すことが出来る。そうすると、時刻 t_m で持つ分布の規格化定数、つまり自由エネルギー部分 F_m は初めの分布の自由エネルギー F_i と一致して、 $(0 <) t_m < t < T$ の間の仕事に対する Jarzynski 等式が導けることになるだろう。

従って、記憶効果のある系でも、十分過去の無摂動状態に十分な時間のあいだ熱平衡分布になっていれば、ある時刻 t_m から T の間に行った仕事 ΔW に対して、

$$\langle e^{-\beta\Delta W} \rangle = e^{-\beta\Delta F} \quad (268)$$

が成立する。ここでのポイントは $\dot{\lambda} = 0$ で確率変数 $W(t)$ が厳密にゼロになることであった。

エントロピー増大則について

第2章で見たように、白色ノイズの overdamped した Langevin 系の場合に経路確率の関係式から、システムのエントロピー $s(t)$ と溶媒でのエントロピー変化率 $\dot{s}_m(t)$ を定義すると、全

体のゆらぎのエントロピーに対してある等式が成立した。

$$\begin{aligned}\dot{s}_{\text{tot}} &= \dot{s}_m + \dot{s} \\ &= -\frac{\partial_t p(x, \lambda, t)}{p(x, \lambda, t)} \bigg|_{x(t)} + \frac{j(x, \lambda, t)}{Dp(x, \lambda, t)} \bigg|_{x(t)} \dot{x}(t)\end{aligned}\quad (269)$$

$$\Rightarrow \overline{e^{-s_{\text{tot}}}} = 1 \quad (270)$$

これによって、

$$\dot{S}_{\text{tot}} = \overline{\dot{s}_{\text{tot}}} = \int dx \frac{j(x, \lambda, t)^2}{Dp(x, \lambda, t)} \geq 0 \quad (271)$$

の不等式を得ることができる。

この関係式を、非マルコフの場合で検証しよう。その場合 Fokker-Planck 方程式に対応した確率微分方程式は一般にわからないので、 $\dot{s} = -\frac{d}{dt} \ln p$ を計算して調べるという訳にもいかないし、 $-\int dx p \ln p$ が単純増加かどうかとも自明ではないだろう。

しかし、今線形の $U = \frac{1}{2}k(x - \lambda(t))^2$ に対してだけであるが、直感的に Sekimoto の熱を拡張した

$$\dot{Q}(t) = \left(\int_0^t ds \Gamma(t-s) \dot{x}(s) - \xi(t) \right) \dot{x}(t) \quad (272)$$

と $s = -\ln p$ を用いて ($k_B = 1$ としよう)、経路確率関係式から

$$\overline{\exp(-\Delta s - \beta \Delta Q)} = 1 \quad (273)$$

が成立する事を示される。これは平均として、

$$\overline{\Delta s + \frac{\Delta Q}{T}} \geq 0 \quad (274)$$

となる。ここで再び第一項は、シャノンの形を拡張したシステムの非平衡状態でのエントロピー変化であり、第二項は溶媒でのエントロピー変化にあたると考えられる。これによって、全体のエントロピー変化 $\Delta s + \beta \Delta Q$ は最低限は増大するように見えることが示された。ただし、たとえ分布関数の関数形が不変であっても、 $\ln p(x(t))$ は時間変化をするため、エントロピーの変化分を測る基点は Langevin 方程式の初期時刻と同じ $t=0$ のものに限定されるけれども。

ミクロ可逆性について

従来の Langevin 方程式系での揺らぎの定理はマルコフ過程の初期分布を定常分布とした系でミクロ可逆性の性質に注目して示されてきた。

マルコフ過程であるかどうかについては今回、速度の散逸部分に時間的な遅れを伴うような GLE でも示すことが出来た。しかし初期状態としての平衡分布の条件は平均操作の時に必要であった。ここではミクロ可逆性について少し考えてみる。この問題は経路確率関係式と関係している。位相空間点の向きだけを回転する演算子 \mathcal{E} を導入しよう。

$$\mathcal{E}x = x \quad (275)$$

$$\mathcal{E}p = -p \quad (276)$$

符号だけ変えて、時間は変えない演算子である。

ミクロ可逆性として、例えば仕事のしない状態での状態の遷移行列が詳細釣り合いの形を満たしているものであることで、

$$P(\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_1; t) \rho_{\text{can}}(\Gamma_0) = P(\mathcal{E}\Gamma_1 \rightarrow \mathcal{E}\Gamma_0; t) \rho_{\text{can}}(\mathcal{E}\Gamma_1) \quad (277)$$

が成立することかを調べる。この詳細釣り合い型の式がどこまで成立するのか考えてみよう。

非マルコフ過程のダイナミクスでも、ポテンシャルが線形の場合、

$$\frac{P_F(x(\cdot)|\Gamma_i)}{P_R(x(\cdot)|\Gamma_f)} = e^{-(\Delta H - \Delta W)} \quad (278)$$

が成立する事がわかった。途中の経路の過程について平均操作を施すことによって、仕事をしない場合において、

$$P(\Gamma_1, t; \Gamma_0, 0) \rho_{\text{can}}(\Gamma_0) = P(\mathcal{E}\Gamma_0, t; \mathcal{E}\Gamma_1, 0) \rho_{\text{can}}(\mathcal{E}\Gamma_1) \quad (279)$$

が成立する。但し、初期としてみるものは時刻 $t=0$ でのものでなければならない。それには Lanvegin 方程式の散逸部分の記憶の積分範囲に原因がある。いつの時刻から運動が始まっているのかが重要で、それは運動方程式の記憶効果が働き始める時刻と一致していなくてはならない。一致していれば、通常言うように、 $\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_1$ という運動が起こりうるものだとすれば、 $\mathcal{E}\Gamma_1 \rightarrow \mathcal{E}\Gamma_0$ も起こりうる運動であって、初め、カノニカル分布しているとすると、両者の実現確率は同じである。もし、途中の任意の時間 t_i からの軌道の発展を議論しようと思うと、一般に初期条件として、その瞬間での分布だけでなく、記憶効果が働く時間間隔の分だけ昔の状態を指定しない限り、運動の将来予測ができるわけがない。記憶関数が効く時間幅を τ_m と有限にとると、 $\{\rho(\Gamma_t, t)\}_{t=t_i}^{t=t_i+\tau_m}$ を初期分布一覧として、何かしらの経路に対する確率の保存則があつて、 $\rho = \rho_{\text{can}}$ の時に詳細釣り合い式のようなものが成立しそうに思えるが綺麗な定式化は出来ていない。

5 数値実験

5.1 実験系の説明

ここでは、メルセンヌツイスター [54] を使って、有色ガウシアンノイズを発生させて一自由度の数値実験をしよう。有色ノイズは白色ノイズを重ね合わせる事で生成する。

$$\xi_{\text{color}}(t) = \int_{-\infty}^t ds G(t-s) \xi_{\text{white}}(s) \quad (280)$$

ここでは、有色の度合いの指標として τ を導入しよう。そして、有色ノイズの相関関数 $\Gamma(t-t') k_B T = \langle \xi_{\text{color}}(t) \xi_{\text{color}}(t') \rangle$ は

$$\Gamma(t) = \begin{cases} \frac{2\gamma}{\tau} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) & (0 \leq t \leq \tau) \\ 0 & (\tau \leq t) \end{cases} \quad (281)$$

というテント関数を半分に切った物を用意した。 $\tau \rightarrow 0$ で $\Gamma(t) \rightarrow 2\gamma\delta(t)$ になる。平均 0、分散 1 の正規分布で発生する白色ガウシアンノイズ、 $\langle \xi_{\text{white}}(t)\xi_{\text{white}}(t') \rangle = \delta(t)$ の場合には

$$G(t) = \begin{cases} \sqrt{2\gamma} \frac{1}{\tau} & (0 \leq t \leq \tau) \\ 0 & (t < \tau) \end{cases} \quad (282)$$

とすればよい。さて、 $\xi_{\text{color}}(t)$ が作れた所でシステムを説明しよう。以下では有色ノイズを単純に $\xi(t)$ と書く。また Langevin 方程式は第二種揺動散逸定理を満たすとしよう。

$$m\ddot{x} + \int_0^t ds \Gamma(t-s) \dot{x}(s) + \frac{\partial U(x, \lambda(t))}{\partial x} = \xi(t) \quad (283)$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = k_B T \Gamma(|t-t'|) \quad (284)$$

ここで、ポテンシャルは

$$U(x, \lambda(t)) = \frac{1}{2} k (x - \lambda(t))^2 \quad (285)$$

として、 $\lambda(t)$ でポテンシャルの底を動かすような外部パラメータの仕事を考える。仕事 $W(t)$ は次のように定義される。

$$W(t) = \int_0^t ds \frac{\partial U}{\partial \lambda} \dot{\lambda}(s) \quad (286)$$

具体的な操作としては、全体の時間を $0 \leq t \leq T$ として、

$$\lambda(t) = \begin{cases} 0 & (0 \leq t \leq \Delta/\omega) \\ l \sin^4 \frac{\pi\omega}{2\Delta} (t - \frac{\Delta}{\omega}) & (\Delta/\omega \leq t \leq 2\Delta/\omega) \\ 0 & (2\Delta/\omega \leq t \leq T - 2\Delta/\omega) \\ l \sin^4 \frac{\pi\omega}{2\Delta} (t - T + 2\frac{\Delta}{\omega}) & (T - 2\Delta/\omega \leq t \leq T - \Delta/\omega) \\ 0 & (T - \Delta/\omega \leq t \leq T) \end{cases} \quad (287)$$

とした。この操作は文献 [55] を参考にした。ここで ω は散逸がない場合の調和振動子の固有周波数で

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (288)$$

である。以下では簡単のため、

$$k_B T = 1 \quad (289)$$

$$\omega = 1 \quad (290)$$

$$\gamma = 1 \quad (291)$$

$$m = 1 \quad (292)$$

としてしまおう。

参考のために基礎となるダイナミクスについて解いてみる。

$$\frac{d^2}{dt^2} x + c \frac{d}{dt} x + x = 0 \quad (293)$$

の解はグリーン関数

$$H(t) = \frac{2}{\sqrt{4-c^2}} e^{-\frac{c}{2}t} \sin \frac{\sqrt{4-c^2}}{2} t \quad (294)$$

として、

$$x(t) = \left(1 - \int_0^t ds H(s)\right) x_0 + H(t) v_0 \quad (295)$$

である。 $c=1$ の場合に減衰にかかる時間はおよそ2.0。また振動の周期はおよそ $4\pi/\sqrt{3} \sim 7.2$ である。

粒子ダイナミクスの離散化は次のようにした。 $K \equiv \tau/\delta t$ 。ここで時間幅は dt とする。

$$x_{i+1} = x_i + p_i dt \quad (296)$$

$$p_{i+1} = p_i - \left(0.5\Gamma(0)p_i + \sum_{j=i-K>0}^{i-1} \Gamma(idt - jdt)p_j + \sum_{j=i-K \geq 0}^0 0.5\Gamma(idt - jdt)p_j \right) dt - (x_i - \lambda_i) dt + \xi_i dt \quad (297)$$

位置 $x(t)$ の変分は $dx = \mathcal{O}(dt^1)$ のオーダーを持つ。一方 $p(t)$ の変分は $dp = \mathcal{O}(dt^{1/2})$ を持つので、確率変数との積を考える時には注意を要する。

以上の条件のもとで、上記の Langevin 方程式で記述される粒子の時間発展が、揺らぎの定理の式

$$\log \left[\frac{P(+w)}{P(-w)} \right] = w \quad (298)$$

を満たすことを数値的に実験操作を繰り返して、データをとって調べる。ここで $P(w)dw$ は、系になされた仕事 $W(t=T)$ が、 w から $w+dw$ の間の値をとる確率をあらわす。

ノイズ及び平衡状態の様子

有色ノイズ $\xi(t)$ の長時間の統計分布は、特性関数から

$$\langle e^{ig\xi(t)dt} \rangle \sim e^{-\frac{1}{2}g^2\Gamma(0)dt^2} \quad (299)$$

$$\langle \delta(\xi - \xi(t)) \rangle = \sqrt{\frac{1}{2\pi\Gamma(0)}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2/\Gamma(0)} \quad (300)$$

で与えられるだろう。また、 $x(t)$ の方の $\lambda \equiv 0$ の時の長時間平均はその調和振動子での平衡状態に一致するだろう。

$$\langle \delta(x - x(t)) \rangle = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad (301)$$

次に実際のシュミレーションによる結果と比較しよう。メルセンヌツイスターは0から1の間の値を均等に返す乱数 m である。各値は独立である。それから分散1の白色ガウシアンノイズ $n01$ を作るには、

$$n01 = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N m_i - \frac{1}{2}}{1/\sqrt{12N}} \quad (302)$$

とすればよい⁴。これは中心極限定理を利用したものである。この $[0,1]$ の箱型から生成させ

⁴これは確率変数 m の平均が $1/2$ 、分散が $1/12$ である事を使った。

るガウスノイズは収束性が良いらしく、 $N = 6, 12$ が多く用いられる。ここでは $N = 12$ とし
て計算している (図 8 参照)。n01 およびそこから作った有色ガウシアンノイズ ξ の長時間平均
の統計分布及び、相関関数は図 9、10 の通り。ここでは例として、 $\tau = \omega^{-1}$ の場合のみ添付
してあるが、その他の τ でも一致が良い事を確認している (τ が大きいほどサンプル数が要る
ようだ)。 $\tau = \omega^{-1} = 1, dt = 0.01$ の場合の粒子位置 x の長時間平均の統計分布は図 11 の通り
である。外部パラメータの仕事としては、 $l = 3.0$ を選び、 $T = 100, \Delta = 20$ としよう。パラ
メータ $\lambda(t)$ の変化の様子は図 12 に示す。

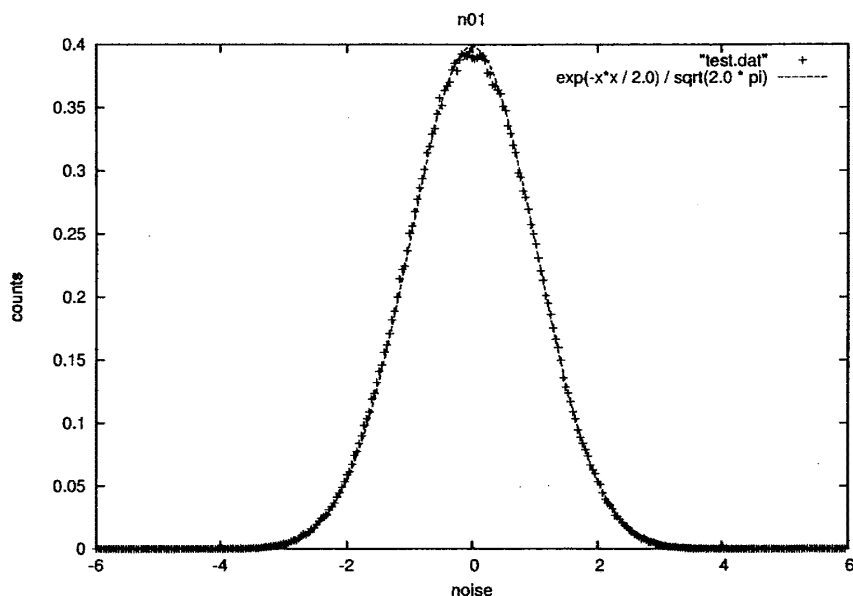


図 8: メルセンヌツイスターから作った白色ガウシアンノイズの統計分布。100 万個サンプル
した。フィッティングの関数は平均 0、分散 1 の正規分布。

5.2 揺らぎの定理の検証

$t = 0$ から $t = 100 \equiv T$ までの時間の粒子軌道をシュミレーションして、そのときに系にな
されたトータルの仕事を計算する。仕事は次の様にして評価する [37]。

$$W_i = \sum_{j=1}^{i-1} [U(x_{j+1}, \lambda_{j+1}) - U(x_{j+1}, \lambda_j)] \quad (303)$$

参考として、 $\tau = 0.1$ と $\tau = 1.0$ の場合の $x(t)$ と $W(t)$ の時間変化の様子の一例を示しておく。
 $\tau = 0.1$ の場合の例は図 (13), (15)。また、 $\tau = 1.0$ の場合の例は図 (14)、(16) である。記憶効
果が長い方が、振動の周期が堅くなっているように見える。

そして、それを多数サンプルして仕事 $W(T)$ の分布関数を作ろう。最後にこのダイナミ
クスが仕事の分布関数で表現される Transient FT を満たすことを調べよう。ここでは $\tau =$
 $0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0$ の場合での時間 $T = 100$ の間になされた仕事 W の分布関数 $P(w)$ と、

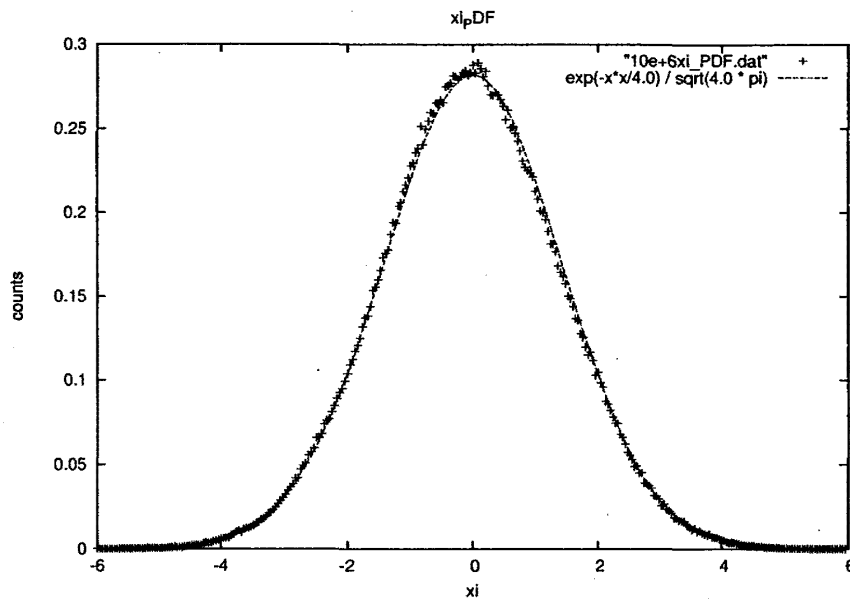


図 9: 白色ガウシアンノイズから作った有色ガウシアンノイズの統計分布。有色の度合い τ は今、 $\tau = \omega^{-1} = 1$ となっている。100 万個サンプルした。フィッティングの関数は平均 0、分散 2 の正規分布。

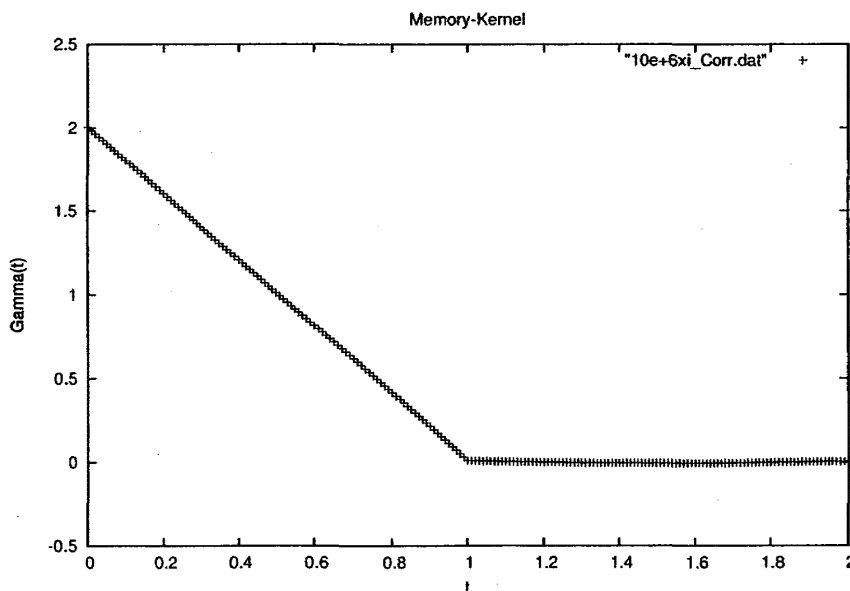


図 10: 白色ガウシアンノイズから作った有色ガウシアンノイズの相関関数。100 万個サンプルした。有色の度合いは $\tau = \omega^{-1} = 1$ の場合。式 (281) と一致している。

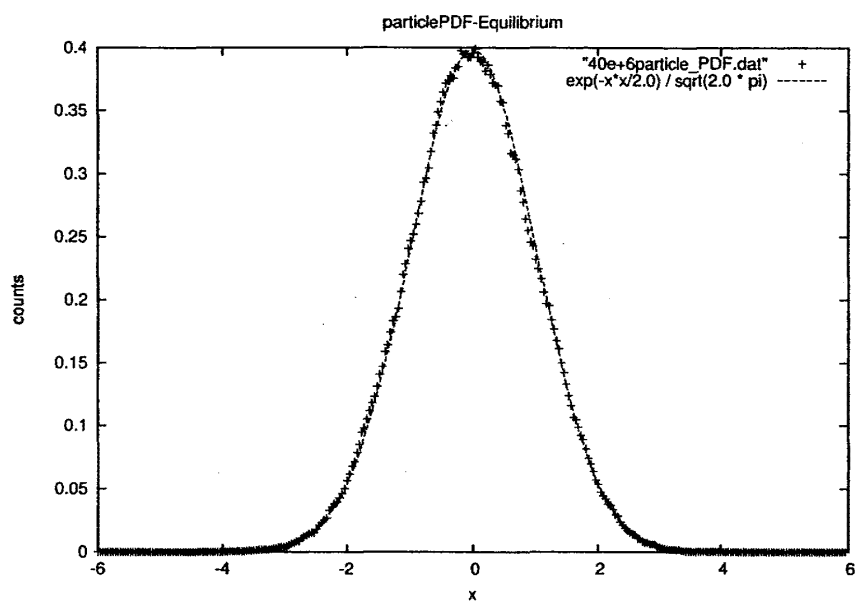


図 11: 仕事なしの Langevin 方程式をシュミレーションして得られた、位置の長時間統計分布。400 万ステップサンプルした。フィッティングの関数はこの調和振動子での平衡分布である。

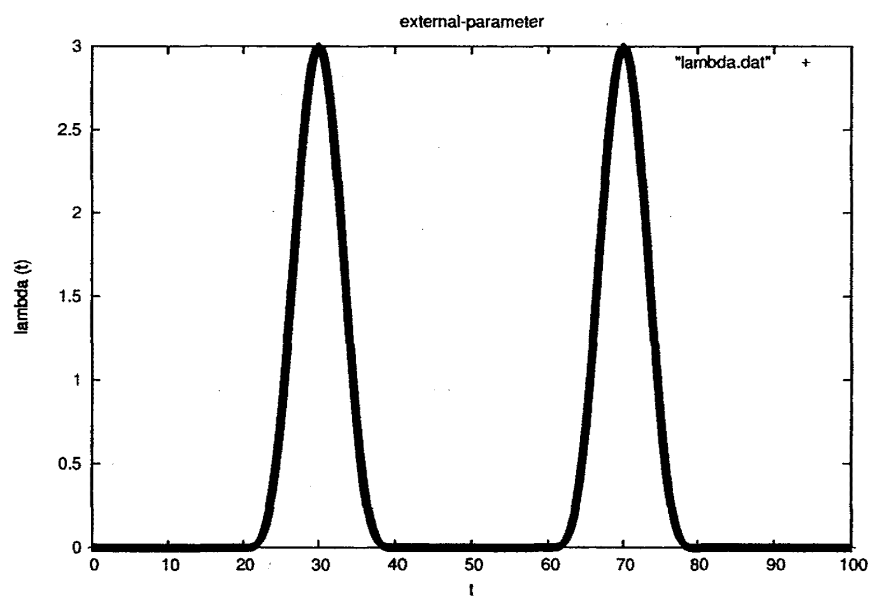


図 12: 外部パラメータ $\lambda(t)$ の変化の様子。この様に調和振動子の底が動かされる。縦軸がずらしの大きさで、横軸が時間。

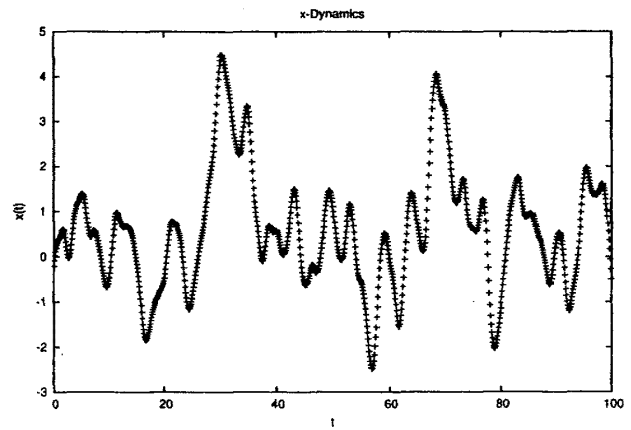
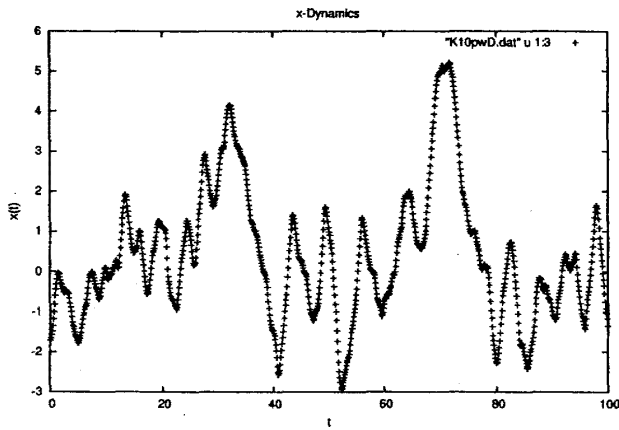


図 13: $\tau = 0.1$ の場合での粒子位置変化の例。図 14: $\tau = 1.0$ の場合での粒子位置変化の例。縦軸が位置で、横軸が時間。

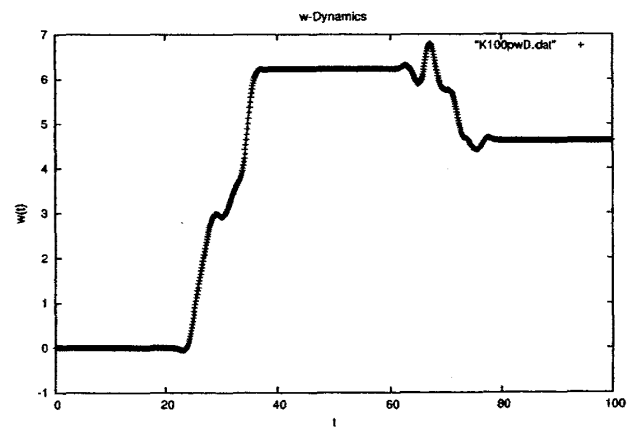
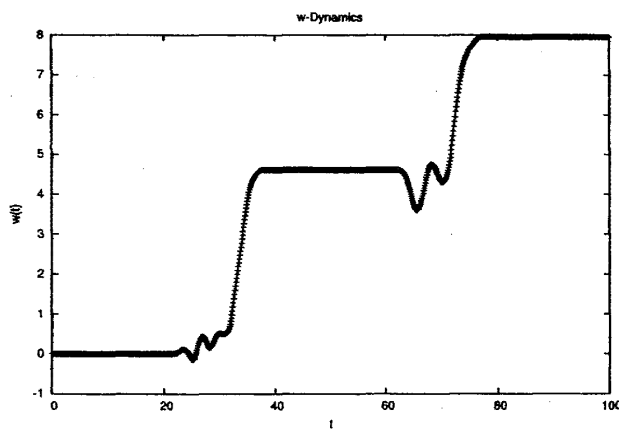


図 15: $\tau = 0.1$ の場合での (積算) 仕事の変化の例。縦軸がそのときまでにされた仕事で、横軸が時間。図 16: $\tau = 1.0$ の場合での (積算) 仕事の変化の例。縦軸がそのときまでにされた仕事で、横軸が時間。

$\ln[P(+w)/P(-w)]$ を横軸 w で取ったものを示す。特に後者は $P(\pm w) \neq 0$ でしかデータが定義されないので、レイイベントの部分で評価の精度が落ちることになる。

まず為された仕事の分布に関しては得られた統計データに正規分布のフィッティングを行った。時間発展のサンプル数はどれも 10 万個である。度数分布をとるための仕事 w の幅は、0.1 にした。平均値や分散はおよそ 0.2% から 0.5% の精度でフィットできる。 $\tau = 1.0$ の場合について書いたのが図 17 である。平均値付近で収束が遅くなっているものの正規分布でよくフィットされていることがわかる。そのほかの τ についても、図 18~21 に小さく書いておく。ただし、 $\tau = 0.01$ のデータは、この時間刻みでの白色極限にあたる。理由はよくわかっていないが、記憶の相関時間が長い方が、同じ外部操作に対して少ない平均と少ない分散の仕事になっている。一方、Transient FT の方はどれも同様の一致をみせている (図 23)。

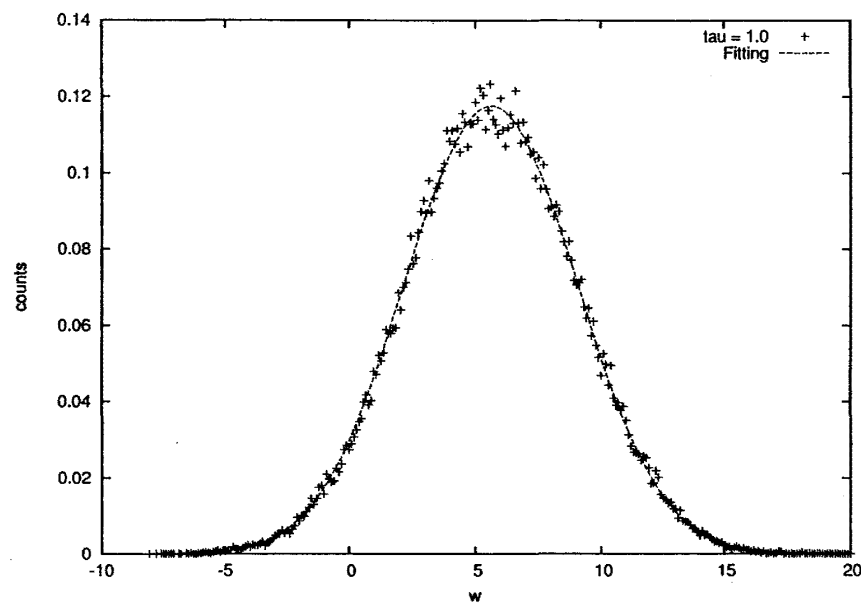


図 17: $\tau = 1.0$ の系での、各試行に対する仕事の分布関数。10 万個の時間発展をサンプルした。曲線はデータから取った正規分布のフィッティング関数で、平均 = 5.64、標準偏差 = 3.45 であった。

6 まとめと課題

本論文では、記憶効果をもつ確率過程、具体的には有色ガウシアンノイズ或いは散逸部分に記憶関数を持つ Generalized-Langevin 系において、白色ガウシアンノイズの働く Langevin 方程式系で知られている種々の揺らぎの定理式が拡張可能であるかを検証した。

以下、本論文で得られた結果についてまとめる。

まず初めに第 3 章において、記憶効果のある系での非平衡定常状態を考え、そこでの定常的な散逸とそのほかの物理量との関係を調べた。特に、第二種揺動散逸定理がノイズと記憶関数との間に成立する熱的な系では、これは白色ガウシアンノイズの系で知られる Harada-Sasa

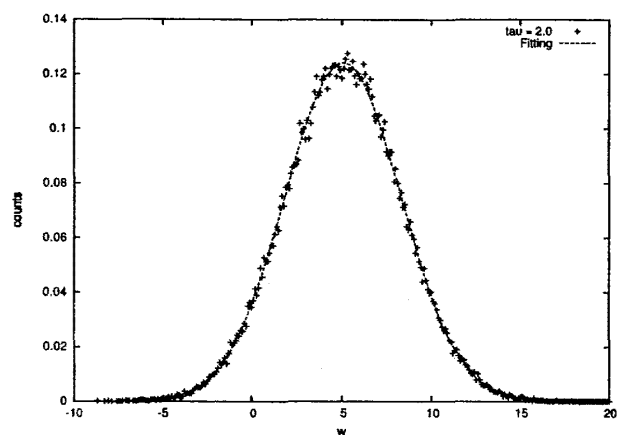


図 18: $\tau = 2.0$ での仕事分布。平均 = 5.09、標準偏差 = 3.21 でフィット。

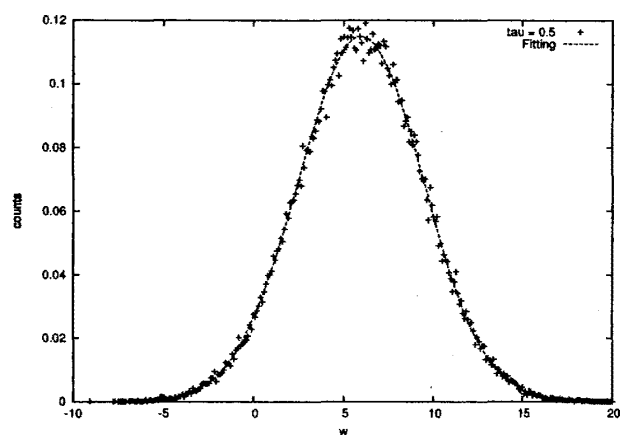


図 19: $\tau = 0.5$ での仕事分布。平均 = 5.95、標準偏差 = 3.47 でフィット。

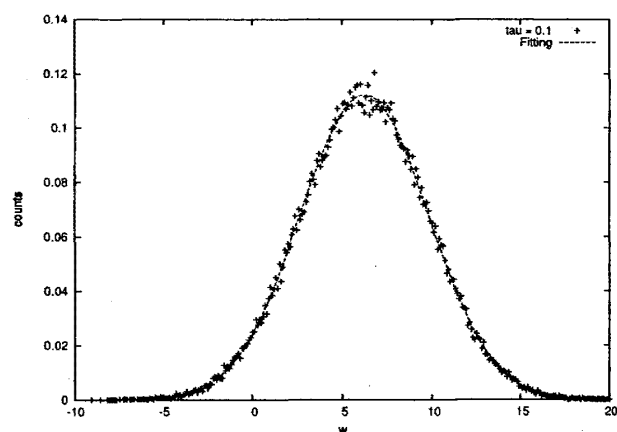


図 20: $\tau = 0.1$ での仕事分布。平均 = 6.23、標準偏差 = 3.56 でフィット。

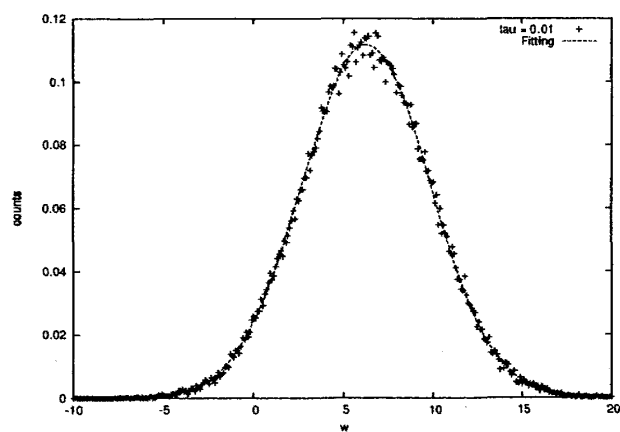


図 21: $\tau = 0.01$ での仕事分布。平均 = 6.25、標準偏差 = 3.57 でフィット。

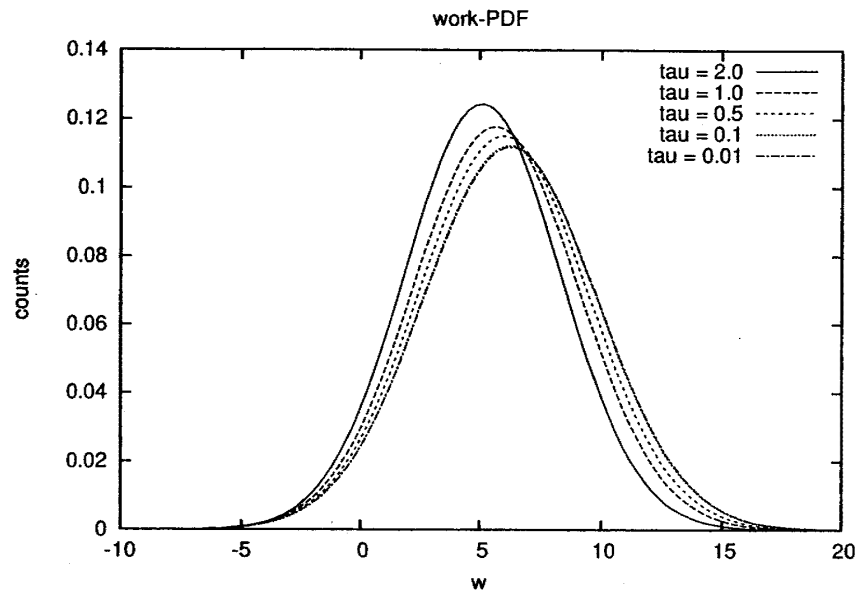


図 22: $\tau = 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0$ のそれぞれの場合に、仕事の分布関数をフィッティングした正規分布関数群。 $\tau = 0.01$ は今の離散化の場合白色ノイズと同じ状況を表す。記憶関数が長時間働くにつれて、系に為された仕事の平均値が減り、また揺らぎ（分散）も減少しているように見える。

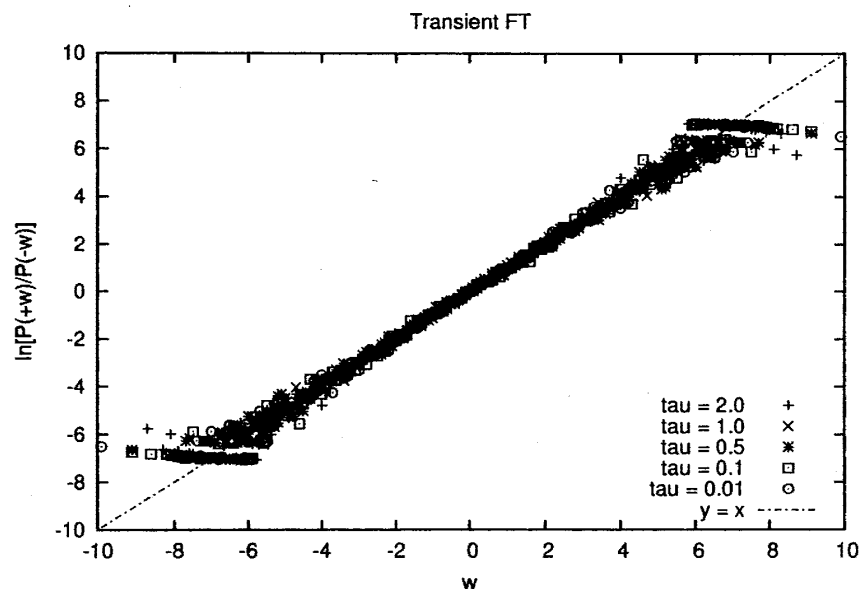


図 23: $\tau = 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0$ の場合での $\ln[P(+w)/P(-w)]$ のグラフ。横軸は w そのものである。直線は $y = x$ の線を表しており、データがこの線上にあると、Transient FT を満たしていることを示す。10 万個の時間発展をサンプルした。 $\tau = 0.01$ は今の離散化の場合白色ノイズと同じ状況を表す。記憶関数の働く時間にはよらず同じように直線に収束しているように見える。

等式の拡張の試みにあたる。そして、ガウシアンノイズの性質から熱的な有色ノイズの系、例えば粘弾性体中のコロイド粒子の運動、でもその非平衡定常状態における流れの線形応答に対する揺動散逸定理の破れの量と、その時の定常散逸熱が摩擦の記憶関数を介して結びつくことがわかった。ここでの違いは、有色の系では、摂動の瞬間だけでなく、記憶効果の効く時間範囲すべてでの揺動散逸定理の破れの量が、散逸と釣り合うという点である。ただし、この結果はごく最近、海外でも独立に得られている [45]。我々は加えて、記憶関数部分に異なる粒子間のカップリングがある場合についても考察した。この場合には、異なる自由度同士の速度相関関数の時間の奇関数部分も散逸に効いてくる。また、第二種揺動散逸定理が成立しないような場合についても、容易に同様の結果を得ることもできる。

第4章では、まず、一般の記憶関数について、調和振動子トラップの熱的な系において、トラップを定速で平行移動させるような仕事を考えて、運動方程式を解析的に解くことにより、Transient FT や Steady State FT の成立を調べた。第二種揺動散逸定理と初期分布の条件を満たせば、同様の揺らぎの定理式が成立することがわかった。これにより、同じ操作に対して系に為される仕事が $-W$ である様な過程も、 $+W$ である場合の $\exp(-\beta W)$ 倍の確率で生じることがわかる。また、指数関数の記憶関数を持つ系について具体的に計算している。

次に我々は、より一般的な系で、Crooks の揺らぎの定理や Jarzynski 等式などの成立を調べた。この時もノイズがガウシアンであるという性質を前面に使い、それぞれの成立を示すことが出来た。系としては、方程式として慣性項を持つ Generalized-Langevin 方程式を用い、時刻 $t = 0$ から記憶が働くようなモデルである。粒子軌道の経路積分表示から、第二種揺動散逸定理を仮定した場合に $t = 0$ に出発する軌道のミクロ可逆性或いは詳細釣り合いの式を書くことができた。このことから直ちに、この時間発展での経路確率関係式または Crooks の揺らぎの定理が成立することが示せる。そして記憶効果のある系で、Jarzynski 等式やエントロピーに関する揺らぎの定理の積分表示、つまり、時間発展の間の不可逆仕事は指数の重みをつけて、平均し対数をみると前後の自由エネルギー差に等しいこと、またエントロピーの増える場合も減る場合も、指数の重みをつけて平均し対数をとればゼロとなることを示した。ちなみに指数関数に乗せる場合には、温度やボルツマン係数を使ってももちろん規格化しておく。詳しくは、Jarzynski 等式は初期に十分に長い間平衡状態にある系について、任意の時間に作用する仕事量について示すことができた。エントロピーについては、Sekimoto の熱を記憶のある場合に拡張することにより、Fokker-Planck 方程式のような分布の発展方程式を用いずに、増大則を示すことができた。

第5章では、第4章で得られた結果を乱数を使った数値実験で検証した。時間に依存する一様な外力を作用させる簡単な線形の系だけであるが、熱的な有色の記憶関数のある Generalized-Langevin 系で、系に為された仕事が $+W$ であった割合と $-W$ であった割合の比温度と W だけで表されて、揺らぎの定理式が成立することが確かめられた。

以上が今回我々が、非平衡状態も含めた記憶効果をもつ確率過程の系について得られた結果の大まかなまとめである。しかし、その結果の殆どは第二種揺動散逸定理を仮定している。特に記憶関数とノイズの相関関数の関数系が異なる場合には、その綺麗な定式化は難しいようにみえる。またこのときには現れる量の物理的解釈が曖昧になってしまうという問題がある。この解釈付けは今度の重要な課題のひとつであると思われる。その他、任意の時間から始まる

ミクロ可逆性や、有色の度合いによる仕事や散逸の違いなどについても考察を加えていきたいと思う。また、全体として抽象的な議論が多いので、何か具体的な系を想定して解析することもあるであろう。そして、揺らぎの定理式そのままだけではなくて、応用してもっと実際的な非平衡状態の特徴を現す何かを主張できると良いと思う。

A 経路積分の方法

A.1 確率微分方程式の経路積分表示

Stratonovich 型の Langevin 方程式

$$\dot{x} = f(x) + g(x)\xi(t) \quad (304)$$

の遷移確率を経路積分表示しよう [27, 26, 25]。ノイズは簡単のため白色ガウシアンノイズであるとする。

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2S\delta(t-t') \quad (305)$$

時間幅 $\epsilon = \Delta t$ で離散化する。

$$x_{n+1} - x_n = f(\tilde{x}_n)\epsilon + g(\tilde{x}_n)\xi_n\epsilon \quad (306)$$

ここで、

$$\tilde{x}_n = \frac{x_{n+1} + x_n}{2} \quad (307)$$

$$\xi_n\Delta t = \sqrt{2S}(B_{n+1} - B_n) \quad (308)$$

になる。ここで B_n は通常のウィナー過程によるブラウン運動を表す。よって、

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_n + f(\tilde{x}_n)\epsilon + g(\tilde{x}_n)\xi_n\epsilon \\ &= x_0 + \epsilon \sum_{i=0}^n (f(\tilde{x}_i) + g(\tilde{x}_i)\xi_i) \end{aligned} \quad (309)$$

まずは $\xi(t)$ から $x(t)$ に変数変換を行う Jacobian を評価しよう。行列

$$\frac{\partial(x_1, \dots, x_N)}{\partial(\xi_0, \dots, \xi_{N-1})} \quad (310)$$

は因果律から言って明らかに三角行列になるから行列式はその対角成分だけを見ればよい。

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{n+1}}{\partial \xi_n} &= \frac{1}{2}\epsilon (f'(\tilde{x}_n) + g'(\tilde{x}_n)\xi_n) \frac{\partial x_{n+1}}{\partial \xi_n} + g(\tilde{x}_n)\epsilon \\ &= \frac{g(\tilde{x}_n)\epsilon}{1 - \frac{1}{2}\epsilon (f'(\tilde{x}_n) + g'(\tilde{x}_n)\xi_n)} \end{aligned} \quad (311)$$

よって

$$\begin{aligned}
 J_N &= \det \left(\frac{\partial(x_1, \dots, x_N)}{\partial(\xi_0, \dots, \xi_{N-1})} \right)^{-1} \\
 &= \prod_{i=0}^{N-1} \frac{1 - \frac{1}{2}\epsilon(f'(\tilde{x}_i) + g'(\tilde{x}_i)\xi_i)}{g(\tilde{x}_i)\epsilon} \\
 &\sim \frac{1}{\epsilon^N} \left(\prod_{i=0}^{N-1} \frac{1}{g(\tilde{x}_i)} \right) e^{-\frac{1}{2}\epsilon \sum_{i=0}^{N-1} (f'(\tilde{x}_i) + g'(\tilde{x}_i)\xi_i)}
 \end{aligned} \tag{312}$$

Onsager-Macklup 作用のほうは、白色ガウシアンノイズの生成確率が

$$P(\xi_0, \dots, \xi_{N-1}) = \left(\frac{\epsilon}{4\pi S} \right)^{N/2} e^{-\frac{1}{4S}\epsilon \sum_{i=0}^{N-1} \xi_i^2} \tag{313}$$

で与えられる事を使って、

$$\begin{aligned}
 P(x_1, \dots, x_N | x_0) dx_1 \cdots dx_N &= \frac{1}{\epsilon^N} \left(\frac{\epsilon}{4\pi S} \right)^{N/2} \left(\prod_{i=0}^{N-1} \frac{dx_{i+1}}{g(\tilde{x}_i)} \right) \\
 &\quad \times \exp \left\{ -\frac{1}{4S}\epsilon \sum_{i=0}^{N-1} \xi_i^2 \right\} \\
 &\quad \times \exp \left\{ -\frac{1}{2}\epsilon \sum_{i=0}^{N-1} (f'(\tilde{x}_i) + g'(\tilde{x}_i)\xi_i) \right\}
 \end{aligned} \tag{314}$$

となる。連続極限をとって、

$$\begin{aligned}
 P([x] | x_0) Dx &= Dx \exp \left\{ -\frac{1}{4S} \int_0^t ds \left(\frac{\dot{x} - f(x)}{g(x)} \right)^2 - \frac{1}{2} \int_0^t ds (f'(x) + g'(x)\xi(s)) \right\} \\
 &= Dx \exp \left\{ -\frac{1}{4S} \int_0^t ds \left(\frac{\dot{x} - f(x)}{g(x)} \right)^2 - \frac{1}{2} \int_0^t ds \left(f'(x) + g'(x) \frac{\dot{x} - f(x)}{g(x)} \right) \right\}
 \end{aligned} \tag{315}$$

$$\tag{316}$$

となる。但し、

$$Dx = \lim_{\epsilon \rightarrow 0, \epsilon N = t} \frac{1}{\epsilon^N} \left(\frac{\epsilon}{4\pi S} \right)^{N/2} \left(\prod_{i=0}^{N-1} \frac{dx_{i+1}}{g(\tilde{x}_i)} \right) \tag{317}$$

である。

A.2 温度時空間非一様系の例

一つの興味ある例として温度場が時空間変化している場合を考えよう。

$$T \rightarrow T(x, \chi(t)) \tag{318}$$

この時 Stratonovich 型で書いた時の Langevin 方程式は次のものになる [13]。

$$\dot{x} = -\frac{1}{\gamma} \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{1}{2\gamma} \frac{\partial T}{\partial x} + \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma}} \xi(t) \quad (319)$$

摩擦係数 γ は簡単のため定数としよう。先ほどの対応でみると、

$$S = 1/2 \quad (320)$$

$$f(x(t), \lambda(t)) = -\frac{1}{\gamma} \frac{\partial U(x(t), \alpha(t))}{\partial x} - \frac{1}{2\gamma} \frac{\partial T(x(t), \chi(t))}{\partial x} \quad (321)$$

$$g(x(t), \lambda(t)) = \sqrt{\frac{2k_B T(x(t), \chi(t))}{\gamma}} \quad (322)$$

である。時刻 0 から τ までの時間発展で考えると、公式 (315)、(317) より、

$$\begin{aligned} \ln \frac{P([x]|x_0)}{\hat{P}([\hat{x}|\hat{x}_0)} &= \int_0^\tau ds 2\dot{x} \frac{f}{g^2} - \int_0^\tau ds \dot{x} \frac{g'}{g} \\ &= \int_0^\tau ds \frac{1}{T(x, \chi)} \frac{\partial U(x, \alpha)}{\partial x} \dot{x} \equiv \Sigma_\tau \end{aligned} \quad (323)$$

となる。ここで $\hat{\cdot}$ は時間反転を表し、 $\hat{x}(t) = x(\tau - t)$ あるいは $\hat{x}_i = x_{N-i}$ また、外部パラメータ操作についても $\lambda(t) \rightarrow \lambda(\tau - t)$ である。初期分布 p_i と終分布 p_f が与えられれば、それぞれの時の局所シャノンエントロピー $s_i = -\ln p_i$ 、 $s_f = -\ln p_f$ (つまり $\langle -\ln p \rangle = -\int dx p \ln p$ である。) を用いて、経路確率関係式或いは Crooks の Fluctuation Theorem は、任意の経路に依存する物理量 $\mathcal{F}[x]$ について

$$\langle \mathcal{F} e^{-\Sigma_\tau - \Delta s} \rangle_F = \langle \hat{\mathcal{F}} \rangle_R \quad (324)$$

となる。または、始状態・終状態で温度場が一様でポテンシャルに対する外界パラメータ α がない時には、その温度で与えられるようなカノニカル分布を始状態として、

$$\langle e^{-\tau \sigma_\tau} \rangle = e^{-\beta_f F_f + \beta_i F_i} \quad (325)$$

が得られる。 F はカノニカル分布の規格化因子であり、そのポテンシャルと温度での自由エネルギーである。この時 σ は

$$\sigma_\tau = -\frac{1}{\tau} \int_0^\tau ds U(x(s)) \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial T}{\partial \chi} \dot{\chi} \right) \quad (326)$$

とも書かれる。前者は温度勾配のある中を粒子が進むことによる散逸であり、後者は温度場を外界から操作することによる仕事に対応するとみられるだろう。

B Furutsu-Novikov-Donsker の定理

B.1 汎関数展開による大雑把な証明

簡単のため一自由度系の場合についてのみ議論する。多自由度の場合にも容易に拡張される [41]。

この定理でもっとも重要なのは、ノイズがガウシアンノイズであるという事である。 $\xi(t)$ が定常ガウシアンノイズとは、

$$\langle e^{i \int dt \psi(t) \xi(t)} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \int dt \int dt' M(t-t') \psi(t) \psi(t')} \quad (327)$$

を満たすような時のことを言う。この時には、

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (328)$$

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = M(t-t') \quad (329)$$

である。そうすると、高次の相関関数も2次の相関関数に全て分離する事ができて、

$$\langle \xi(t_1) \cdots \xi(t_{2n}) \rangle = \sum_P \prod_{i,j} M(t_i - t_j) \quad (330)$$

ここで \sum_P は全てのペアリングについての和を表し、 \prod はそれぞれのペアの積を表す。あらゆる可能性について和を実行することから、

$$\langle \xi(t) \xi(t_1) \cdots \xi(t_{2n-1}) \rangle = \sum_{i=1}^{2n-1} \langle \xi(t) \xi(t_i) \rangle \langle \xi(t_1) \cdots \xi(t_i) \cdots \xi(t_{2n-1}) \rangle \quad (331)$$

が成立する。この定常ガウシアンノイズによって駆動される任意の物理量 $A(t)$ が

$$A(t) = \text{const} + \sum_{n=1}^{\infty} \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^t dt_n a(t_1, \dots, t_n) \xi(t_1) \cdots \xi(t_n) \quad (332)$$

と展開される時には、 $a(t_1, \dots, t_n)$ がすべての時間変数に対して対称であるから、積分のダミー変数を書き換えて、

$$\begin{aligned} \langle A(t) \xi(t') \rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} n \int_{t_0}^t ds \langle \xi(t') \xi(s) \rangle \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^t dt_n a(t_1, \dots, t_n) \langle \xi(t_1) \cdots \xi(s) \cdots \xi(t_n) \rangle \\ &= \int_{t_0}^t ds \langle \xi(t') \xi(s) \rangle \left\langle \frac{\delta A(t)}{\delta \xi(s)} \right\rangle \end{aligned} \quad (333)$$

になる。また特にデルタ関数が積分の端点に来ている場合

$$\int_{-\infty}^t \delta(t-s) ds \quad (334)$$

には Stratonovich 型との類推から 1/2 を取ることにした。

C Ornstein-Uhlenbeck 過程型の記憶関数の系における計算メモ

C.1 一般解

ここでは運動方程式 (128) の初期値問題を解こう。

$$m\ddot{x} + \int_0^t \Gamma(t-t') \dot{x}(t') dt' + m\omega^2 x = \xi(t) \quad (335)$$

ノイズは第二種揺動散逸定理を満たす。基本的には Laplace 変換による。

$$\hat{f}(s) = \int_0^{\infty} dt e^{-st} f(t) \quad (336)$$

$$f(t) = \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} e^{st} \hat{f}(s) \quad (337)$$

$c > 0$ は実数で $s > c$ で \hat{f} が正則になるようにとる (図 24)。

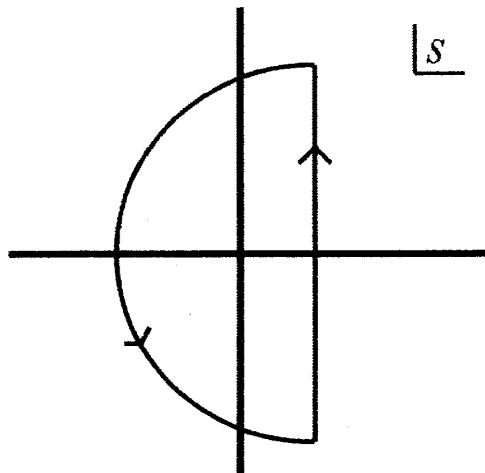


図 24: 逆ラプラス変換のために取られる積分経路の例。環内のポールに注目する考え方である。

運動方程式を変換しよう。すると、

$$m(s^2 \hat{x} - sx(0) - \dot{x}(0)) + \hat{\Gamma}(s\hat{x} - x(0)) + m\omega^2 \hat{x} = \hat{\xi}(s) \quad (338)$$

になる。ここで、 $x(0) = x_0$ 、 $\dot{x}(0) = v_0$ は初期位置と初期速度である。解は

$$\hat{x}(s) = \hat{H}(s) \left(mv_0 + (ms + \hat{\Gamma}(s))x_0 + \hat{\xi}(s) \right) \quad (339)$$

となって、グリーン関数 $H(t)$ は

$$\hat{H}(s) = \frac{1}{ms^2 + s\hat{\Gamma}(s) + m\omega^2} \quad (340)$$

これを逆変換する。

$$\begin{aligned} \frac{ms + \hat{\Gamma}(s)}{ms^2 + s\hat{\Gamma}(s) + m\omega^2} &= \frac{1}{s} \left(1 - m\omega^2 \hat{H}(s) \right) \\ \Rightarrow 1 - m\omega^2 \int_0^t dt' H(t') &\equiv \chi(t) \end{aligned} \quad (341)$$

などから、

$$x(t) = x_0 H(t) + v_0 \chi(t) + \int_0^t ds H(t-s) \xi(s) \quad (342)$$

となる。特に、

$$\Gamma(t) = \frac{\gamma}{\tau} e^{-t/\tau}, \quad \hat{\Gamma}(s) = \frac{\gamma}{\tau s + 1} \quad (343)$$

の場合には

$$\hat{H}(s) = \frac{\tau s + 1}{\tau s^3 + s^2 + (\tau \omega^2 + \gamma)s + \omega^2} \quad (344)$$

この分母の3次方程式の根を求める必要がある。これにはカルダノの公式が利用できる。根を $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2$ として、

$$\hat{H}(s) = \frac{s + 1/\tau}{(s - \sigma_0)(s - \sigma_1)(s - \sigma_2)} \quad (345)$$

を分解して逆 Laplace 変換を行うと計算が楽である。特に、1つの実根と2つの複素根を持つ場合には、 $\sigma_0 = p, \sigma_{1,2} = q \pm i\lambda$ と書くと

$$\hat{H}(s) = \frac{c_1}{s + p} - c_1 \left(\frac{s + q}{(s + q)^2 + \lambda^2} + \frac{d - q}{\lambda} \frac{\lambda}{(s + q)^2 + \lambda^2} \right) \quad (346)$$

と書き直せる。ここで、

$$c_1 = \frac{1}{2q - p - d} \quad (347)$$

$$d = \frac{\tau^{-1}(2q - p) - q^2 - \lambda^2}{\tau^{-1} - p} \quad (348)$$

である。あとは逆 Laplace 変換の公式

$$\frac{1}{s + p} \Rightarrow e^{-pt} \quad (349)$$

$$\frac{s + q}{(s + q)^2 + \lambda^2} \Rightarrow e^{-qt} \cos \lambda t \quad (350)$$

$$\frac{\lambda}{(s + q)^2 + \lambda^2} \Rightarrow e^{-qt} \sin \lambda t \quad (351)$$

を使えばいい。そうして、(218)~(236) の変数変換によって式 (237) を得る。例えば $H(t = 0) = 0$ はすぐに直接確認できる。そのほか積分の結果をメモしておく。記号の意味は第4章を参照のこと。

$$H(t) = c_1 e^{-pt} + c_2 e^{-qt} \sin(\lambda t + \alpha) \quad (352)$$

$$h(t) = \frac{dH}{dt} = -c_1 p e^{-pt} - c_2 q e^{-qt} \sin(\lambda t + \alpha) + c_2 \lambda e^{-qt} \cos(\lambda t + \alpha) \quad (353)$$

$$\mathcal{H}(t) = \int_0^t dt' H(t') = \frac{1}{\omega^2} - \left\{ \frac{c_1}{p} e^{-pt} + \frac{c_2 e^{-qt}}{q^2 + \lambda^2} (\lambda \cos(\lambda t + \alpha) + q \sin(\lambda t + \alpha)) \right\} \quad (354)$$

$$\begin{aligned} \Theta(t) = \int_0^t dt' \mathcal{H}(t') &= \frac{t}{\omega^2} - \frac{\gamma}{\omega^4} + \frac{c_1}{p^2} e^{-pt} \\ &\quad + \frac{c_2 e^{-qt}}{(q^2 + \lambda^2)^2} ((q^2 + \lambda^2) \sin(\lambda t + \alpha) + 2q\lambda \cos(\lambda t + \alpha)) \end{aligned} \quad (355)$$

$$\int_0^t dt' \Theta(t') = \frac{t^2}{2\omega^2} - \frac{\gamma t}{\omega^4} + \frac{c_1}{p^3} (1 - e^{-pt})$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{c_2}{(q^2 + \lambda^2)^3} \{ (q^3 - 3q\lambda^2) \sin \alpha + (3q^2\lambda - \lambda^3) \cos \alpha \} \\
& - \frac{c_2 e^{-qt}}{(q^2 + \lambda^2)^3} \{ (q^3 - 3q\lambda^2) \sin(\lambda t + \alpha) + (3q^2\lambda - \lambda^3) \cos(\lambda t + \alpha) \}
\end{aligned} \tag{356}$$

このほか便利な公式としては、

$$\frac{1}{p(q^2 + \lambda^2)} = \frac{\omega^2}{\tau} \tag{357}$$

$$2pq + q^2 + \lambda^2 = \omega^2 + \frac{\gamma}{\tau} \tag{358}$$

$$p + 2q = \frac{1}{\tau} \tag{359}$$

$$\frac{c_1}{p} + \frac{c_2}{q^2 + \lambda^2} (\lambda \cos \alpha + q \sin \alpha) = \frac{1}{\omega^2} \tag{360}$$

$$\frac{c_1}{p^2} + \frac{c_2}{(q^2 + \lambda^2)^2} ((q^2 - \lambda^2) \sin \alpha + 2q\lambda \cos \alpha) = \frac{\gamma}{\omega^4} \tag{361}$$

などがある。

C.2 分散

同時刻の相関関数は Laplace 変換を用いて、わりと簡単に評価する事ができる [56]。まずは位置の相関を求めてみよう。初期値依存性は無視する。

$$\begin{aligned}
\sigma_x(t) = \langle x(t)x(t) \rangle &= \int_0^t ds \int_0^t ds' H(t-s) H(t-s') \langle \xi(t) \xi(t') \rangle \\
&= 2k_B T \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds H(t') H(s) \Gamma(t' - s) \\
&= 2k_B T \int_0^t dt' H(t') \mathcal{L}^{-1} [\hat{H} \hat{\Gamma}] (t')
\end{aligned} \tag{362}$$

と書き換えられる。 \hat{H} の中身を使って、

$$\begin{aligned}
& (ms^2 + s\hat{\Gamma}(s) + m\omega^2) \hat{H} = 1 \\
\Rightarrow \hat{\Gamma} \hat{H} &= \frac{1}{s} - ms\hat{H} - m\omega^2 \frac{\hat{H}}{s}
\end{aligned} \tag{363}$$

であるので、

$$\begin{aligned}
\sigma_x(t) &= 2k_B T \int_0^t dt' H(t') \left(1 - m\dot{H}(t') - m\omega^2 \int_0^{t'} ds H(s) \right) \\
&= k_B T \left[-mH(t)^2 - m\omega^2 \left(\int_0^t H(s) ds \right)^2 + 2 \int_0^t H(s) ds + C \right]
\end{aligned} \tag{364}$$

ただし $H(0) = 0$ を用いた。 C は積分定数で $\sigma_x(0) = 0$ から $C = 0$ になる。同様のやり方で、速度の分散や、揺らぎのエネルギー論的仕事の分散が求められる。これらの相関も微分等をあわせて使って求められる。

グリーン関数 $H(t)$ の展開

運動方程式のグリーン関数である $H(t)$ について、 t が小さい所での振る舞いを評価しよう。これには先の相関関数を用いる。 $m = 1, k_B T = 1$ とする。速度の分散を使うと、

$$\sigma_v(t) = 1 - \left(\dot{H}(t) \right)^2 - \omega^2 H(t)^2 = 2 \int_0^t dt' \dot{H}(t') \int_0^{t'} dt'' \dot{H}(t'') \Gamma(t' - t'') \quad (365)$$

になる。関数 H を

$$H(t) = h_1 t + h_2 t^2 + h_3 t^3 + \dots \quad (366)$$

を代入して両辺を比較する。これによって、

$$H(t) = t - \frac{1}{6} \left(\frac{1}{\tau} + \omega^2 \right) t^3 + \mathcal{O}(t^4) \quad (367)$$

である事がわかる。

D Jacobian について

D.1 マルコフ系での Jacobian

確率微分方程式

$$D_t \phi(t) - F[\phi] = \xi(t) \quad (368)$$

において、初期条件 $\phi(0)$ を踏まえて、確率変数 $\phi(t)$ がある時間発展経路を進む確率 $P[\phi|\phi(0)]$ を求めたいとする。ここで D_t は何らかの時間微分に関わる部分で、例えば、

$$(\text{Overdamped}) : D_t^{(1)} = \partial_t \quad (369)$$

$$(\text{Underdamped}) : D_t^{\text{mass}} = \partial_t^2 + \gamma \partial_t \quad (370)$$

$$(\text{Generalized}) : D_t^M = \partial_t^2 + \int_0^t ds \Gamma(t-s) \partial_s \quad (371)$$

など色々考えられる。しかし、今条件としてノイズ $\xi(t)$ の特性関数は知っている。例えばブラウンウォークであれば、

$$\langle e^{i \int dt g(t) \xi(t)} \rangle \propto e^{-D \int dt g(t)^2} \quad (372)$$

になる。 D は拡散定数である。或いは、 $\xi(t)$ がある時間発展をする確率 $P[\xi]$ を知っているとする。時間発展則 (368) を、適当な初期条件のもと解く場合、解の一意性から $\{\xi(t)\}$ のシー

クエンスが与えられれば、自動的に一つの解 $\{\phi(t)\}$ が得られる。つまり、それぞれの軌道の経路確率には

$$\mathcal{D}\phi P[\phi|\phi(0)] = \mathcal{D}\xi P[\xi] \quad (373)$$

の関係があることになる [28]。通常 $P[\xi]$ は Onsager-Machlup 作用などよく分かっているので、 $P[\phi|\phi(0)]$ を評価したい場合に、その変数変換 $\{\xi(t)\} \rightarrow \{\phi(t)\}$ にかかる Jacobian を知ることが問題の中心になる。

$$J = \det \frac{\delta \xi(t)}{\delta \phi(t')} \quad (374)$$

先の Appendix A では、Overdamped した系について確率微分方程式を離散化するやり方でこの Jacobian を評価した。

ここではその他の場合も含め演算子法の則ったやり方で Jacobian の評価をしてみよう [30, 29]。まず、方程式 (368) を $\phi(t')$ で汎関数微分する。

$$D_t - \frac{\delta F[\phi](t)}{\delta \phi(t')} = \frac{\delta \xi(t)}{\delta \phi(t')} \quad (375)$$

つまり、Jacobian は次に等しい。

$$J = \det \left(D_t - \frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi} \right) \quad (376)$$

ここで D_t に対する逆行列 (グリーン関数) を G としよう。以下ではマルコフ系の具体例として、 $D_t^{(1)}$ と D_t^{mass} を取り上げる。但し、行列の足は今の場合時間であるが、 $0 \leq t, t' \leq \tau$ の範囲内で定義させているとする。行列の積もこの積分区間で行おう。まずは、 D^{mass} を考えよう。この時には、

$$G^{\text{mass}}(t, t') = \frac{1}{\gamma} \left(1 - e^{-\gamma(t-t')} \right) \theta(t - t') \quad (377)$$

になる。つまり $D_t^{\text{mass}} G^{\text{mass}}(t, t') = \delta(t - t')$ 。この時行列式の性質から

$$\begin{aligned} J &= \det(D_t^{\text{mass}}) \det \left(I - G^{\text{mass}} \frac{\delta F}{\delta \phi} \right) \\ &= \det(D_t^{\text{mass}}) e^{\text{Tr} \ln(I - G^{\text{mass}} \frac{\delta F}{\delta \phi})} \\ &= \det(D_t^{\text{mass}}) \exp \left\{ - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \text{Tr} \left(G^{\text{mass}} \frac{\delta F}{\delta \phi} \right)^m \right\} \end{aligned} \quad (378)$$

ここで重要な仮定として、もとの確率微分方程式の力 $F[\phi]$ は、 $\phi(t)$ について時間的に局所的であるとする。このとき、

$$\frac{\delta F[\phi(t)]}{\delta \phi(t')} = \delta(t - t') \frac{\partial F}{\partial \phi} \Big|_{\phi=\phi(t)} \quad (379)$$

となる。よって、行列 $\delta F[\phi]/\delta \phi$ は対角成分のみをもち、

$$G^{\text{mass}}(t, t) = 0 \quad (380)$$

から、

$$\text{Tr} \left(G^{\text{mass}} \frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi} \right)^m = 0, \quad \text{for } m \geq 1. \quad (381)$$

である。以上より、 D_t^{mass} に対する Jacobian は、

$$J = \det(D_t^{\text{mass}}) \quad (382)$$

になり、 ϕ や $F[\phi]$ に依存しないことがわかる。

2つ目の例として $D_t^{(1)}$ を考えよう。この問題の答えはすでに Appendix A に与えられている。 $D_t^{(1)}$ に対するグリーン関数は

$$G^{(1)}(t, t') = \theta(t - t') \quad (383)$$

である。また、これは

$$(G^{(1)})^2 = \int_0^\tau ds G(t, s) G(s, t') = (t - t') \theta(t - t') \quad (384)$$

の性質をもつ。同様に、 $(G^{(1)})^m(t, t') = \frac{1}{(m-1)!} (t - t')^{m-1} \theta(t - t')$ となる。 F に対しては時間的に局所的であることを仮定すると、

$$\text{Tr} \left(G^{(1)} \frac{\delta F}{\delta \phi} \right)^m = 0, \quad \text{for } m \geq 2. \quad (385)$$

従って、 $m = 1$ のトレースだけ残る。これを次に評価しよう。

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left(G^{(1)} \frac{\delta F}{\delta \phi} \right) &= \sum_{t, t'} \theta_{t-t'} \delta_{t, t'} \frac{\partial F}{\partial \phi} \\ &= \theta(0) \int_0^\tau dt \frac{\partial F}{\partial \phi} \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\tau dt \frac{\partial F}{\partial \phi} \Big|_{\phi=\phi(t)} \end{aligned} \quad (386)$$

ここで、 $\theta(0) = 1/2$ とした⁵。これによって、

$$J = \det(D_t^{(1)}) e^{-\frac{1}{2} \int_0^\tau dt \frac{\partial F}{\partial \phi}} \quad (387)$$

$\det(D_t^{(1)})$ はただの定数になるので以前の結果と一致し、Jacobian を評価する事ができた。一般的にはグリーン関数の対角成分の値が重要になってくることがわかる。

記憶関数のある系での Jacobian について

次に流体散逸部分に記憶関数が残っているような Generalized Langevin 方程式に対応する場合について考察したい。それについても初期条件の問題などから

$$D_t^{M\infty} = \int_{-\infty}^t ds \Gamma(t-s) \partial_s \quad (388)$$

$$D_t^{M0} = \partial_t^2 + \int_0^t ds \Gamma(t-s) \partial_s \quad (389)$$

⁵これは Stratonovich 解釈の元で都合がよい。Ito 型の場合には $\theta(0) = 0$ とすると良い事が分かっている [30]。

等が考えられる。それぞれの場合のグリーン関数も Fourier-Laplace (Hilbert) 変換や Laplace 変換で調べられるだろう。ここでは D^{M0} についてのみ考察することにする。非斉次方程式

$$D_t^{M0} G = f(t) \quad (390)$$

は Laplace 変換

$$\hat{f}(s) = \mathcal{L}[f](s) = \int_0^\infty dt e^{-st} f(t) \quad (391)$$

より、

$$\hat{G} = \text{initial condition dependent} + \frac{\hat{f}(s)}{s^2 + s\hat{\Gamma}(s)} \quad (392)$$

となるので、グリーン関数は

$$\begin{aligned} G^{M0}(t, t') &= \int_0^t dt'' \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s^2 + s\hat{\Gamma}} \right] (t - t'') \delta(t'' - t') \\ &= \theta(t - t') \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s^2 + s\hat{\Gamma}} \right] (t - t') \end{aligned} \quad (393)$$

だろう。逆 Laplace 変換は

$$f(t) = \mathcal{L}^{-1}[f](t) = \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} e^{st} \hat{f}(s) \quad (394)$$

である。 $c > 0$ は実数で $s > c$ で \hat{f} が正則になるようにとる。一般的に $\Gamma(t) \sim t^{-\#}$ は $\hat{\Gamma}(s) \sim s^{\#-1}$ になる。前の議論から Jacobian にはグリーン関数の対角成分が重要になるので、逆 Laplace 変換において $t \rightarrow +0$ 近傍の性質を調べると良い。今は非積分関数はある c^* が存在して、 $c > c^*$ では任意の c について積分は同じ答えを与える。今、記憶関数 Γ の性質として、 $\# < 2$ を仮定しよう。この時、 $t \rightarrow +0$ において $c \rightarrow \infty$ を考えると、積分は s の実部の大きいところが効いてくる。なので Laplace 変換の部分は $\sim s^{-2}$ と近似できて、 $\Gamma(t) \rightarrow t @ t \rightarrow +0$ が期待できるだろう。つまり、慣性が効く場合には、グリーン関数の対角成分がゼロになり、Jacobian において、

$$\text{Tr} \left(G^{M0} \frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi} \right)^m = 0, \quad \text{for } m \geq 1. \quad (395)$$

従って、

$$J = \det \left(\partial_t^2 + \int_0^t ds \Gamma(t-s) \partial_s \right) \quad (396)$$

となって、 ϕ や F にらず、 Γ の関数形にのみ依存することがわかる。慣性が効かないような場合にはこうはならない。また $D_t^{M\infty}$ で考察する必要があるだろう。

ちなみに $\Gamma(t) = (\gamma/\tau) e^{-t/\tau}$ の場合には、

$$\hat{\Gamma}(s) = \frac{\gamma}{\tau s + 1} \quad (397)$$

であり、グリーン関数は t の小さい所で展開して、

$$G^{M0}(t) \sim \theta(t) \left(t - \frac{1}{6} \frac{\gamma}{\tau} t^3 + \dots \right) \quad (398)$$

になる。また、 Γ が t のべき関数の時には特殊関数 Mittag-Leffler 関数が関係してくることが知られている [57]。公式として $\alpha > 0, \beta > 0, k \in \mathbf{N} \cup \{0\}$ のとき

$$\int_0^\infty dz z^{\alpha k + \beta - 1} E_{\alpha, \beta}^{(k)}(\pm \gamma z^\alpha) e^{-pz} = \frac{k! p^{\alpha - \beta}}{(p^\alpha \mp \gamma)^{k+1}} \quad (399)$$

がある。 $E_{\alpha, \beta}(z)$ がその特殊関数で、定義は

$$E_{\alpha, \beta}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma_{\alpha n + \beta}} \quad (400)$$

ここで Γ_z はガンマ関数 $\int_0^\infty dx x^{z-1} e^{-x}$ のこと。もし、記憶関数が

$$\Gamma(t) = at^{-\sharp} \quad (401)$$

だとすると、Laplace 変換して

$$\hat{\Gamma}(s) = a\Gamma_{1-\sharp}s^{\sharp-1} \quad (402)$$

になるから

$$G(t) = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s^2 + a's^\sharp} \right] = \begin{cases} tE_{2-\sharp, 2}(-a't^{2-\sharp}) & (\sharp < 2) \\ a'^{-1}t^{\sharp-1}E_{\sharp-2, \sharp}(-a'^{-1}t^{\sharp-2}) & (2 < \sharp) \end{cases} \quad (403)$$

ただし $a' = a\Gamma_{1-\sharp}$ 。そうして、 $t \rightarrow 0$ 近傍ではそれぞれ、 $t^1, t^{\sharp-1}$ で減衰してゼロになる。

参考文献

- [1] D. J. Evans, E. G. D. Cohen, and G. P. Morriss. Probability of second law violations in shearing steady states. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2401, 1993.
- [2] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen. Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2694, 1995.
- [3] D. J. Evans and D. J. Searles. The fluctuation theorem. *Advances in Physics*, 51:1529, 2002.
- [4] J. Kurchan. Fluctuation theorem for stochastic dynamics. *J. Phys. A: Math and Gen*, 31:3719, 1999.
- [5] J. L. Lebowitz and H. Spohn. A gallavotti-cohen-type symmetry in the large deviation functional for stochastic dynamics. *J. Stat. Phys.*, 95:333, 1999.
- [6] G. E. Crooks. Path ensemble average in systems driven far from equilibrium. *Phys. Rev. E.*, 61:2361, 2000.
- [7] C. Jarzynski. Nonequilibrium equality for free energy differences. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2690, 1997.

- [8] Jan Liphardt, Sophie Doument, Steven B. Smith, Ignacio Tinoco Jr., and Carlos Bustamante. Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of Jarzynski's equality. *Science*, 296:1832, 2002.
- [9] S. Schuler, T. Speck, C. Tietz, J. Wrachtrup, and U. Seifert. Experimental test of the fluctuation theorem for a driven two-level system with time-dependent rates. *Phys. Rev. Lett.*, 94:180602, 2005.
- [10] C. Tietz, S. Schuler, T. Speck, U. Seifert, and J. Wrachtrup. Measurement of stochastic entropy production. *Phys. Rev. Lett.*, 97:050602, 2006.
- [11] E. H. Trepagnier, C. Jarzynski, R. Ritort, G. E. Crooks, C. J. Bustamante, and J. Liphardt. Experimental test of Hatano and Sasa's nonequilibrium steady-state equality. *Proceedings of the national academy of science of the united states of America*, page 15038, 2004.
- [12] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith, I. Tinoco, and C. Bustamante. Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies. *Nature*, 437:231, 2005.
- [13] 関本 謙. *ゆらぎのエネルギー論*. 岩波書店, 2004.
- [14] Y. Oono and M. Paniconi. Steady state thermodynamics. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 130:29, 1998.
- [15] T. Hatano and S. i. Sasa. Steady-state thermodynamics of Langevin systems. *Phys. Rev. Lett.*, 86:3463, 2001.
- [16] Herman Haken. *Synergetics: An Introduction: Nonequilibrium Phase Transitions and Self-Organization in Physics, Chemistry, and Biology*. Series in Synergetics. Springer-Verlag, New York, 1983.
- [17] T. G. Mason and D. A. Weitz. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 74:1250, 1995.
- [18] T. A. Waigh. Microrheology of complex fluids. *Rep. Prog. Phys.*, 68:685, 2005.
- [19] C. Maes and M. H. van Wieren. Time-symmetric fluctuations in nonequilibrium systems. *Phys. Rev. Lett.*, 96:240601, 2006.
- [20] T. Harada and S. i. Sasa. Equality connecting energy dissipation with a violation of the fluctuation-response relation. *Phys. Rev. Lett.*, 95:130602, 2005.
- [21] T. Ohkuma and M. Ueda. Quantum-statistical mechanics of an atom-dimer mixture: Lee-Yang cluster expansion approach. *Phys. Rev. A*, 73:063608, 2006.

- [22] Gavin E. Crooks. Nonequilibrium measurements of free energy differences for microscopically reversible markovian systems. *J. Stat. Phys.*, 90:1481, 1998.
- [23] Vladimir Y. Chernyak, Michael Chertkov, and Christopher Jarzynski. Path-integral analysis of fluctuation theorems for general langevin processes. *J. Stat. Mech.*, page P08001, 2006.
- [24] Y. Oono. *Part III. Mathematical Tools for Further Development of Nonequilibrium Statistical Mechanics*. <http://www.rinst.org>.
- [25] Peter Hänggi. *Theory of continuous Fokker-Planck systems*, volume 1 of *Noise in non-linear dynamical systems*. Cambridge university press, Cambridge, 1989.
- [26] Peter Hänggi. Path integral solutions for non-markovian processes. *Z. Phys. B.*, 75:275, 1989.
- [27] Ronald Forrest Fox. Uniform convergence to an effective fokker-planck equation for weakly colored noise. *Phys. Rev. A.*, 34:R4525, 1986.
- [28] R. P. Feynman and A. R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1965.
- [29] J. Zinn-Justin. *Quantum field theory and critical phenomena*. Oxford University Press, Oxford, England, 1996.
- [30] D. Hochberg, C. Molina-Pris, J. Pérez-Mercader, and M. Visser. Effective action for stochastic partial differential equations. *arXiv:cond-mat*, page 9904215, 1999.
- [31] T. Speck and U. Seifert. Integral fluctuation theorem for the houskeeping heat. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 38:L581, 2005.
- [32] U. Seifert. Entropy production along a stochastic trajectory and an integral fluctuation theorem. *Phys. Rev. Lett.*, 95:040602, 2005.
- [33] A. Imparato and L. Peliti. Fluctuation relations for a driven brownian particle. *Phys. Rev. E.*, 74:026106, 2006.
- [34] T. Harada and S i. Sasa. Energy dissipation and violation of the fluctuation-response relation in nonequilibrium langevin systems. *Phys. Rev. E.*, 73:026131, 2006.
- [35] S. Toyabe, H-R. Jiang, T. Nakamura, Y. Murayama, and M. Sano. Experimental test of a new equality: Measuring heat dissipation in an optically driven colloidal system. *arXiv: cond-mat*, page 0608415, 2006.
- [36] Toyonori Munakata. Fluctuation theorem and an extended fokker-planck equation. *J. Phys. Soc. Jpn*, 74:1720, 2005.

- [37] G. E. Crooks. Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences. *Phys. Rev. E.*, 60:2721, 1999.
- [38] T. Harada, K. Hayashi, and S i. Sasa. Exact transformation of a langevin equation to a fluctuation response equation. *J. Phys. A: Matt. Gen.*, 38:3799, 2005.
- [39] K. Furutsu. *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. D*, 67:303, 1963.
- [40] E. A. Novikov. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 47:1919, 1963.
- [41] M. Donsker. *Proceedings Conference on The Theory and Applications of Analysis in Function Space*. MIT Press, Cambridge, MA, 1964, p. 17.
- [42] H. Risken. *The Fokker-Planck Equation*. Springer-Verlag, 1988.
- [43] T. Speck and U. Seifert. Restoring a fluctuation-dissipation theorem in a nonequilibrium steady state. *Europhysics Letters*, 74:391, 2006.
- [44] Hong Qian. Mesoscopic nonequilibrium thermodynamics of single macromolecules and dynamic entropy-energy compensation. *Phys. Rev. E.*, 65:016102, 2001.
- [45] J. M. Deutsch and Onuttom Narayan. Energy dissipation and fluctuation response for particles in fluids. *Phys. Rev. E.*, 74:026112, 2006.
- [46] O. Mazonka and C. Jarzynski. Exactly solvable model illustrating far-from-equilibrium predictions. *arXiv:cond-mat*, page 9912121, 1999.
- [47] R. van Zon and E. G. D. Cohen. Stationary and transient work-fluctuation theorems for a dragged brownian particle. *Phys. Rev. E.*, 67:046102, 2003.
- [48] F. Douarche, S. Joubaud, N. B. Garnier, A. Petrosyan, and S. Ciliberto. Work fluctuation theorems for harmonic oscillators. *Phys. Rev. Lett.*, 97:140603, 2006.
- [49] T. Speck and U. Seifert. Dissipated work in driven harmonic diffusive systems: General solution and application to stretching rouse polymers. *European Physical Journal B*, 43:521, 2005.
- [50] 今村 勤. **確率場の数学**. 岩波書店, 東京, 1976.
- [51] C. Jarzynski. Hamiltonian derivation of a detailed fluctuation theorem. *J. Stat. Phys.*, 98:77, 2000.
- [52] S. A. Adelman. Fokker-planck equation for simple non-markovian systems. *J. Chem. Phys.*, 64:124, 1976.
- [53] Ke-Gang Wang and Jaume Msoliver. Linear oscillations driven by gaussian colored noise: crossover and probability distributions. *Physica A*, 231:615, 1996.

- [54] M. Matsumoto and T. Nishimura. <http://www.math.sci.hiroshima-u.ac.jp/m-mat/MT/mt.html>.
- [55] V. Blickle, T. Speck, L. Helden, U. Seifert, and C. Bechinger. Thermodynamics of a colloidal particle in a time-dependent nonharmonic potential. *Phys. Rev. Lett.*, 96:070603, 2006.
- [56] H. L. Frisch, N. Pistoors, A. Sariban, K. Binder, and S. Fesjian. Polymer chain dynamics derived from the kramers potential: A treatment of the rouse model with and without excluded volume interaction. *J. Chem. Phys.*, 89:5194, 1988.
- [57] Igor Podlubny. The laplace transform method for linear differential equations of the fractional order. *arXiv:funct-an*, page 9710005, 1997.